

UEBER DIE BEDEUTUNG DES OZONS
ALS DESINFICIENS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

IN DER

MEDICIN, CHIRURGIE UND GEBURTSHÜLFE

EINER

HOHEN MEDICINISCHEN FACULTÄT

DER

GEORG-AUGUSTS-UNIVERSITÄT ZU GÖTTINGEN

VORGELEGT

VON

DR. HERMANN SONNTAG

AUS ÜLZEN.

LEIPZIG,

VEIT & COMP.

1890.

(Abgedruckt aus der *Zeitschrift für Hygiene*. Bd. VIII, Heft 1.)

Seit Schönbein im Jahre 1840 aus dem Auftreten eines eigenthümlichen „phosphorartigen“ Geruches bei der Elektrolyse des Wassers und bei dem Ausströmen der Elektricität von den Conductoren der Elektrisirmaschine aus, sowie aus der negativen Polarisation von Gold- und Platinstreifen nahe bei der Spitze eines geladenen Conductors, zuerst mit Bestimmtheit auf das Vorhandensein einer bis dahin unbekannten Gasart schloss, welcher er ihrer hervorstechendsten Eigenschaft wegen den Namen „Ozon“, riechendes Gas, beilegte, haben Chemiker und Meteorologen, nicht minder aber Physiologen, Aerzte und Hygieniker, gewetteifert, das Wesen und die Bedeutung dieses eigenartigen Stoffes zu ergründen oder ihm praktisch wichtige Seiten abzugewinnen.

Die chemischen Untersuchungen zahlreicher Forscher fanden, soweit sie sich auf die Constitution des Ozons beziehen, durch Soret und Brodie ihren Abschluss, welche auf verschiedenen Wegen den Nachweis führten, dass die schon von de la Rive und Marignac als lediglich aus Sauerstoff bestehend erkannte Gasart letzteren auf $\frac{2}{3}$ seines Volums in gewöhnlichen Zustande verdichtet enthält, dass also, gewöhnlichen Sauerstoff als zweiatomig vorausgesetzt, dem Ozon die Molecularformel O_3 zuzuschreiben ist.

Als die hervorragendste chemische Eigenschaft dieses Gases, welche sich aus der leicht durch die verschiedensten Agentien hervorzurufenden Umsetzung zu gewöhnlichem Sauerstoff unter Freiwerden eines Sauerstoffatoms erklärt, kannte man schon längst seine, besonders im feuchten Zustande äusserst kräftige, oxydirende Wirkung, vermöge deren es viele

Sauerstoffverbindungen von Metallen und Nichtmetallen in die höheren Oxydationsstufen überzuführen und sogar metallisches Silber unter Bildung von Silbersuperoxyd anzugreifen vermag. Insbesondere fand der Umstand Beachtung, dass auch die meisten organischen Verbindungen, selbst widerstandsfähigere Objecte — wie Kork, Kautschuk, Papier — durch Ozon leicht zerstört und organische Farbstoffe dabei sehr energisch — viel stärker als durch Chlor — gebleicht werden.

I. Das atmosphärische Ozon und seine hygienische Bedeutung

Das aussergewöhnlich hohe Oxydationsvermögen des Ozons hatte zumal seit dessen regelmässiges Vorkommen in der Atmosphäre sicher gestellt schien, sehr bald weitgehende Vermuthungen über seine Bedeutung im Haushalte der Natur und speciell für Organismen verschiedenster Art wachgerufen. So war man gern geneigt, die — durch Versuche von Houzeau, Fox, Wolffhügel u. A. bestätigte — Thatsache, dass die Luft an bewohnten Orten, besonders in grossen Städten, weit ärmer an Ozon ist als im Freien und dass dieselbe in geschlossenen Wohnräumen unter gewöhnlichen Umständen überhaupt kein Ozon enthält, sowie die unter Anderen von Scoutetten nachgewiesene Zunahme des Ozongehaltes mit der Höhe über dem Erdboden — dahin zu erklären, dass die von den Wohnstätten und den Lebensprocessen von Menschen und Thieren bzw. vom Boden ausgehenden vielfachen Verunreinigungen der Luft ihre Zerstörung fänden durch das Ozon, welches in entsprechender Menge zu dieser luftreinigenden Wirkung verbraucht werde. Bestimmten Anhalt für diese Vermuthung gewährte einmal die von Carius¹ nachgewiesene Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure und Salpetersäure und ferner der durch Palmieri² bekannt gewordene Umstand, dass Luft beim Durchströmen durch lange Glasröhren einen Verlust an Ozon erleidet. Letzteres ist nämlich nach den Untersuchungen von Fox³ und Wolffhügel⁴ nicht, wie jener Beobachter und auch Houzeau geglaubt auf Reibung zurückzuführen, sondern beruht darauf, dass Ozon zur Oxydation des im Innern der Röhren niedergeschlagenen Staubes, und zwar organischer Bestandteile desselben, verbraucht wird. Damit war also dargethan, dass das atmosphärische Ozon im Stande ist, sowohl gasförmige wie staubförmige Verunreinigungen der Luft zu zerstören, aber es ist noch unentschieden geblieben, ob diese Einwirkung auch quantitativ be-

¹ *Annalen der Chemie und Physik.* Bd. CLXXIV. S. 31.

² *Compt. rend.* 1872. p. 1266.

³ Cornel B. Fox, *Ozone and Antozone.* London 1873.

⁴ *Zeitschrift für Biologie.* Bd. XI. S. 428 ff.

deutend genug ist, um im grossen Haushalt der Natur wesentlich in Betracht zu kommen. Die luftreinigende Wirkung des atmosphärischen Ozons im Allgemeinen lässt sich nicht gut bemessen. Denn bei der von mannigfaltigen und wechselnden Bedingungen abhängigen und deshalb nicht controlirbaren Entstehung und Inanspruchnahme des Ozons ist, wie besonders Fox¹ und Wolffhügel² betont haben, nie sicher zu entscheiden, wodurch die Schwankungen im Ozongehalte der Atmosphäre bedingt sind, ob z. B. ein höherer Ozongehalt in erster Linie auf eine Zunahme in der Ozonlieferung oder auf eine Abnahme im Ozonverbrauch zurückzuführen ist. So werden bei Gewittern Ozon verbrauchende Luftbestandteile offenbar schon durch den Regen zum grossen Theil beseitigt, und wir wissen nicht, wie weit der höhere Ozongehalt schon hierdurch bedingt ist.

Freilich ist der Ozongehalt der Luft — nach Davy³ etwa 1^{mg} in 100 cbm — gewöhnlich so gering, dass ein wesentlicher Einfluss desselben auf die Beschaffenheit der Atmosphäre zufolge der quantitativen Betrachtung wenigstens unwahrscheinlich ist. In geringen Mengen unterstützen vermuthlich noch andere Körper, wie salpetrige Säure und Wasserstoff-superoxyd, das Ozon in Hinsicht der Luftreinigung, was uns die Beurtheilung der Leistungen des Ozons gleichfalls erschwert.

Ausser dieser allgemeinen Bedeutung hat man nun aber dem Ozon noch besondere Wirkungen, so die Vernichtung von Krankheitserregern, zugeschrieben. Gestützt auf den so entschieden activen Charakter des Gases, auch wohl auf gewisse Analogieen mit dem Chlorgas,⁴ dessen Leistung als Bleichmittel vom Ozon sogar noch überboten wird, erklärte man das letztere für ein sehr wirksames Desinfectionsmittel, welches in dieser Hinsicht dem Chlor mindestens gleichzustellen sei. Als Bestandtheil der Atmosphäre sollte es die in der Luft schwebenden Krankheitskeime zerstören, Epidemien verhüten oder beschränken, sein Fehlen dagegen sollte eine wichtige Bedingung sein für die zeitliche Disposition zur Entstehung infectiöser Krankheiten aller Art, insbesondere der Seuchen. Die Zuträglichkeit der Sommerfrische, des Aufenthaltes auf dem Lande, in Bädern und in Luftcurorten sollte hauptsächlich durch den hohen Ozongehalt der Luft, durch die grosse Reinheit der letzteren

¹ A. a. O. p. 74.

² A. a. O. S. 449.

³ *Compt. rend.* t. LXXXII. p. 900.

⁴ Vgl. Houzeau, *Ann. d. chim. phys.* (4) t. XXVII. p. 17, Anmerkung. — Ferner: Engler, Historisch-kritische Studien über das Ozon. *Leopoldina* XV. S. 61 des Separatabdruckes.

und den belebenden Einfluss des Ozons auf den menschlichen Organismus bewirkt werden.

Dieser Auffassung folgend schritt man auf verschiedenen Wegen zu künstlichen Darstellung des Ozons, um es in der Prophylaxe und selbst in der Therapie zu verwerthen. Durch Zerstäuben von Wasser, Aether verdunstung, Mischung von Kaliumhyperpermanganat und Schwefelsäure u. dgl. ferner mit Hülfe elektrischer Apparate und durch „Ozonwasser“ wollte man Wohnräume mit reiner Luft versehen, Krankenzimmer und Wäsche desinficiren, ja es tauchte der Vorschlag auf, in einer grossen, von der Cholera heimgesuchten Stadt ganze Viertel und womöglich selbst die Atmosphäre durch Ozonentwicklung im grossen Maassstabe in einen gesunderen Zustand zu versetzen,¹ und zahllos endlich sind die therapeutischen Versuche mit künstlich dargestelltem Ozon bei den verschiedensten Krankheiten.

Gegenüber diesem — wir wollen nicht verkennen — theoretisch naheliegenden Glauben an eine hohe Bedeutung des Ozons für die Gesundheit und das Wohlbefinden des Menschen ist es nun wohl am Platze darnach zu fragen, ob und welche Thatsachen sich mit der Zeit für dessen Begründung, namentlich hinsichtlich des Einflusses auf Infectionserreger, haben auffinden lassen. Wesentlich von zwei Seiten hat man dieselben zu erbringen gesucht. Einmal durch Beobachtungen über den Einfluss des Ozons auf pathologische Vorgänge — sei es, dass man die Frequenz und den Verlauf von Epidemien in ursächlichen Zusammenhang mit den Schwankungen des atmosphärischen Ozongehaltes brachte, oder dass man Erfahrungen mit künstlich bereitetem Ozon bei verschiedenen Krankheiten herbeizog — und zweitens durch experimentelle Ermittlungen des Desinfectionswerthes. Sehen wir, wie es im Einzelnen mit diesen Be weisen steht.

Unter den Epidemien war es im Wesentlichen die Cholera, deren verheerende Züge in den Jahren 1848 bis 1849, 1853 bis 1855 und 1864 die Veranlassung gaben zu vielfachen Erhebungen über den Einfluss der atmosphärischen Ozonschwankungen. Die bezüglichen älteren Angaben finden wir bei verschiedenen Autoren, namentlich in dem bekannten Werk von Fox² zusammengetragen und ausführlich erörtert dargestellt; in Betreff der Einzelheiten mag hier auf jene Zusammenstellungen der Ozonlitteratur verwiesen sein. In der That liegt eine ansehnliche Reihe von Beobachtungen vor, denen zu Folge ein Steigen der Epidemie zusammen

¹ Ixzed, Emploi de l'ozone dans le choléra. *Gaz. hebdomadaire*. 1884. t. XLIII. p. 69.

² *Ozone and Autozone*. p. 126—136. — Vgl. Engler, Historisch-krit. Studie über das Ozon. *Leopoldina* XV. S. 59 des Separatabdruckes.

gefallen war mit dem Sinken des atmosphärischen Ozongehaltes, und umgekehrt. Aber diesen anscheinend für eine Mitwirkung des Ozons sprechenden Ergebnissen steht fast die gleiche Anzahl anderwärts gefundener widersprechender Thatsachen gegenüber, nach denen der Ozongehalt der Luft sich zur Zeit der Epidemie entweder nicht vermindert oder gar erhöht gezeigt hatte. Dazu kommt, dass die Methoden der Ozonbestimmung oder vielmehr der Ozonoskopie zur Zeit der in Rede stehenden Epidemien wenig zuverlässige waren, und endlich verdient auch hier der schon hervorgehobene Umstand Beachtung, dass uns bis jetzt noch die nöthige sichere Grundlage für die Beurtheilung der atmosphärischen Ozonschwankungen fehlt, nämlich eine erschöpfende Kenntniss der Gesetze der Ozonlieferung in ihrem Verhältniss zum Ozonverbrauch. Und selbst wenn man ein zeitliches Zusammentreffen des Steigens und Fallens der Zahl der Erkrankungen und Todesfälle während einer Epidemie mit den entsprechenden Ausschlägen der Curven des Ozongehaltes der Luft nicht als zufällig ansehen will, bleiben verschiedene Möglichkeiten offen, dasselbe anders als in dem gewollten ätiologischen Sinne zu erklären. So kann, wie schon Fox¹ hervorhebt, die Verminderung des Ozongehaltes während einer Epidemie auch umgekehrt eine Folge der durch letztere bedingten Emanationen sein, oder vielleicht Ozongehalt und Epidemie unter Umständen zugleich durch meteorologische Verhältnisse beeinflusst werden.

In neuerer Zeit haben einzelne Beobachter bei Gelegenheit der letzten grösseren Choleraepidemien in Frankreich in den Jahren 1871 und 1884 besonders auch den Einfluss des künstlich entwickelten Ozons auf die Ausbreitung und Intensität der Cholera zu ermitteln gesucht. Der schon erwähnte Vorschlag zur Reinigung der Luft von Ixzed² stützt sich auf dessen während der Choleraepidemie 1871 in einer grossen Stadt gemachte Erfahrung, dass in Häusern und Zimmern zweier Stadtviertel, in welchen er mittelst der Houzeau'schen Röhren Ozon entwickelte, kein Cholerafall zur Beobachtung gekommen war. Onimus,³ welcher übrigens auch die Schwierigkeit der Messung des atmosphärischen Ozons und ferner wenigstens die Nothwendigkeit längerer Beobachtungen an demselben Orte betont, glaubt zunächst aus der Vergleichung der Ozonschwankungen zur Zeit der Epidemie und in den entsprechenden Monaten des Vorjahres eine ungefähre Uebereinstimmung zwischen geringerem Ozongehalt und grösserer Sterblichkeit, und umgekehrt, entnehmen zu können. Dann giebt er an, durch mässige Ozonentwicklung in Krankensälen mittelst des Ruhmkorff'schen

¹ A. a. O. Vgl. Wolffhügel, a. a. O. S. 447 ff.

² *Gaz. hebdomadaire*, 1884. t. XXIV. p. 691.

³ *Ebenda*. p. 563, 578 und 845.

Inductors und Berthelot'scher Ozonröhren, „falls nicht leichtere Fälle vorlagen“, ausgezeichnete Resultate erzielt zu haben, und glaubt daher einerseits an den prädisponirenden Einfluss des Ozonmangels und andererseits an die günstige Wirkung des atmosphärischen Ozons, welches die Ausbreitung einer Choleraepidemie beschränke.

Dass solche Erfahrungen nicht die Bedeutung eines wissenschaftlichen Beweises beanspruchen können, liegt auf der Hand, wenn auch durch die Verwendung künstlich dargestellten Ozons ein Theil der Schwierigkeiten der Beurtheilung hinweggeräumt wird. Nun hat aber die Aetiologie gerade der Cholera von ganz anderer Seite her eine Aufklärung der Art gefunden, dass auch die in Rede stehende Frage in einem neuen Lichte erscheint. Die von R. Koch entdeckten Choleraspirillen, deren ätiologische Bedeutung jetzt wohl kaum mehr bezweifelt wird, verlieren ihre Entwicklungsfähigkeit, sobald sie sich, wenn auch nur kurze Zeit, im Zustande vollständiger Trockenheit befinden. Dieselben sind, wenn in Staubform gebracht und dadurch zur Verbreitung durch Luftströmungen geeignet, nicht mehr entwicklungsfähig und konnten dementsprechend bisher auch mit Hülfe der biologischen Methode des Nachweises in der Luft niemals aufgefunden werden. Auf Cholerakeime, welche an der Erdoberfläche — sei es in Flüssigkeiten oder im Boden — niedergelegt sind, wird das atmosphärische Ozon einen nennenswerthen Einfluss nicht ausüben, weil die Luft ihren Gehalt an Ozon bei Berührung mit dem Boden durch dessen Verbrauch zur Oxydation von nicht pathogenen Dingen alsbald verliert, so dass Ozon stets nur zu den oberflächlichen Schichten kommen kann. Mithin liesse sich ein Einfluss des natürlichen oder künstlich erzeugten Ozons in der Luft auf Entstehung und Verlauf einer Choleraepidemie überhaupt nur denken durch eine Einwirkung desselben auf etwa in Betracht kommende meteorologische Verhältnisse — von denen jedoch nichts bekannt ist — oder auf den der Infection ausgesetzten Organismus, also durch Beeinflussung der allgemeinen oder individuellen Disposition bzw. auch des Allgemeinzustandes Erkrankter. Auch letzteres hat gewiss nicht viel für sich. Es mag erwähnt werden, dass Onimus, freilich ohne Berücksichtigung der Koch'schen Resultate, auch die Möglichkeit einer solchen indirecten Wirkung, und zwar durch Unterstützung der „Oxygenisation“ des Blutes, in Betracht zieht. Inwiefern hierdurch gerade die Cholera beeinflusst werden soll, ist allerdings nicht ersichtlich. Die weitere Erörterung der Frage einer derartigen physiologischen Wirkung des Ozons liegt ausserhalb des Rahmens der mir gestellten Aufgabe. Es genügt, hier festzustellen, dass die bisherigen Untersuchungen über den Einfluss des Ozons auf die Cholera keine Spur eines wirklichen Beweises für die desinficirende Wirkung des atmosphä-

rischen oder künstlich dargestellten Ozons enthalten, dass dessen Anwendung im gasförmigen Zustande vielmehr mit grosser Wahrscheinlichkeit gerade für die Desinfection gegen Cholera als bedeutungslos bezeichnet werden muss.

Noch anderen epidemisch und endemisch auftretenden Krankheiten, wie der Malaria, dem Flecktyphus, der Pest,¹ hat man eine gewisse Abhängigkeit von dem Einflusse des Ozons zugeschrieben und selbst versucht, für das Fehlschlagen einer Reihe von Schutzimpfungen² einen besonders hohen Ozongehalt der Luft verantwortlich zu machen, doch gründen sich die betreffenden Angaben kaum auf mehr als blossе Vermuthungen.

II. Das künstlich erzeugte Ozon als Heilmittel.

Versuchen wir nun weiter, aus den bisher gemachten Erfahrungen über die therapeutische Verwendung des Ozons Anhaltspunkte für die Beurtheilung seines Verhaltens gegenüber den Infectionserregern zu gewinnen. Dabei ist zunächst das physiologische Gebiet wenigstens insoweit zu berühren, als es sich um die viel erörterte Frage handelt, ob das Ozon als solches in therapeutisch verwendbaren Mengen überhaupt in den Organismus einzudringen und darin nutzbar zu werden vermag. Wir geben zu, dass die vielfach angezweifelte Löslichkeit des Ozons in Wasser, besonders nach den Untersuchungen von Leeds,³ als bewiesen anzusehen und somit immerhin die Möglichkeit vorhanden ist, dass das Ozon als solches, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, einerseits bei der Anwendung auch in wässriger Lösung, andererseits nach der Aufnahme in Säfte und Secrete des Körpers zu wirken vermag. Dass nämlich auch in eiweisshaltiger Flüssigkeit und insbesondere im Blute durchaus nicht nothwendig eine völlige Zersetzung des eingeführten Ozons erfolgen muss, ist durch directe Versuche von Binz⁴ erwiesen. Ausserdem aber ist durch Ermittlungen, welche Binz über die schlaferzeugende Wirkung ozonisirter Luft⁵ angestellt hat, trotz vereinzelten Widerspruchs⁶ wohl endgültig festgestellt, dass gasförmiges Ozon in unschädlichen Mengen

¹ Eulenberg's *Vierteljahrsschrift für ger. Medicin* u. s. w. Bd. XVII. S. 393.

² *Ebenda*. Bd. XVII. S. 393 und Bd. XXVIII. S. 374.

³ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Bd. XII. S. 1831.

⁴ *Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften*. 1882. Nr. 41. — *Berliner klinische Wochenschrift*. 1882. Nr. 43.

⁵ *Ebenda*. 1882. Nr. 1, 2 und 43. — Vgl. ferner: Meyer, *Experiment. Studien über den Einfluss des Ozons auf das Gehirn*. *Dissertation*. Bonn 1883.

⁶ M. Filipoff, *Zur therapeutischen Bedeutung von O₂ und O₃*. *Pflüger's Archiv*. 1884. Bd. XXXIV. S. 335.

durch die Lungen sogar ins Blut übergehen und resorptive Wirkungen äussern kann.

Sind somit gewisse physiologische Vorbedingungen für die therapeutische Wirksamkeit des Ozons als Gas und in Lösung erfüllt, so fällt dem gegenüber — trotz der ausgedehntesten und vielseitigsten Empfehlung und Verwendung desselben in der Therapie — beim Sichten der bezüglichen Litteraturangaben und Casuistik unsere Ausbeute an verwerthbarem Material zur Beurtheilung und Begründung der Heilkraft des Ozons nur gering aus. Jene vielfachen Erfolge, welche Lender mit der von ihm seit 1870 angewandten¹ und als „Ozonwasser“ empfohlenen Lösung bei den allerverschiedensten Krankheiten erzielt haben will, und welche das Ozon fast als Universalheilmittel erscheinen lassen, mussten von vornherein den stärksten Zweifeln begegnen. Erhebliche Bedenken wurden zunächst betreffs der chemischen Beschaffenheit dieses Mittels geäussert: Mehrfach wurde in dem „Ozonwasser“ lediglich unterchlorige Säure² oder salpetrige Säure und Untersalpetersäure³ gefunden, bei völliger Abwesenheit von Ozon. Aber wenn man auch nach den Untersuchungen von Carius⁴ zugeben will, dass später bei der fabrikmässigen Herstellung des Präparates regelmässig jene Beimengungen vermieden und ein gewisser Ozongehalt erzielt wurde, so war der letztere doch so gering — höchstens $\frac{1}{1000}$ Gew.-Procent, also im Liter weniger als 1 ^{cc}grm — dass es in der That schwer halten musste, dem Präparat irgendwelche Wirksamkeit selbst bei directer Anwendung zuzutrauen.⁵ Dass vollends bei jener, ebenfalls von Lender empfohlenen Methode,⁶ nach welcher ein durch das Ozonwasser geleiteter Sauerstoffstrom zu inhaliren ist, die in den Organismus gelangenden, verschwindend geringen Quantitäten Ozon für letzteren überhaupt in Betracht kommen sollten, hat wohl niemals ernstlichen Glauben gefunden. Ferner ist es kaum denkbar, dass so ausgesucht verschiedenartige Zustände,⁷ wie Tuberculose, Gelenkrheumatismus, Glaukom, Asthma,

¹ *Sauerstoff und Ozonsauerstoff nebst ihrer Anwendung bei Verwundeten.* Berlin 1870. — Götschen's *Deutsche Klinik.* 1870—1873. — *Jahresberichte für die ges. Medicin* von 1870 an.

² Rammelsberg, *Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft.* 1873. S. 605. — Behrens und Jakobson, *Vierteljahrsschrift für prakt. Pharm.* Bd. XXII. S. 230.

³ Böttger, *N. Rep. Pharm.* Bd. XXI. S. 181.

⁴ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* 1872. S. 520.

⁵ Vgl. Oppenheim, Ueber neue Anwendung des Sauerstoffs in Rücksicht auf Gesundheitspflege. *Verhandlungen der deutschen Gesellschaft für öffentl. Gesundheitspflege.* 16. Novbr. 1875. — *Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medicin* u. s. w. 1876. Bd. XXV. S. 405.

⁶ *Berliner klinische Wochenschrift.* 1873. S. 588.

⁷ *Ebenda.* 1873. S. 588.

Bleichsucht, Gicht, Intermittens u. s. w., überhaupt durch ein und dasselbe Mittel wesentlich beeinflusst werden sollten. Dem entsprechend war auch aus der langen Reihe der Veröffentlichungen Lender's und einzelner Anhänger, wie Hüller, Behrend, Waldmann, insbesondere hinsichtlich der desinficirenden Eigenschaften des Ozonwassers keine überzeugende Thatsache zu entnehmen, obwohl die Angaben sich vielfach auch auf die Anwendung des Ozonwassers bei Epidemien und infectiösen Krankheiten beziehen. Vielmehr erfuhren die Lender'schen Lehren schon im Jahre 1873 in einer Versammlung der Berliner medicinischen Gesellschaft¹ eine ausschliesslich absprechende Kritik, und im November 1875 erklärte P. Börner in der Gesellschaft für öffentliche Gesundheitspflege,² ohne auf irgend welchen Widerspruch zu stossen, dass die Wichtigkeit dieses Heilverfahrens jedenfalls nicht der umfangreichen Literatur über dasselbe entspreche, und dass eine Reihe sogenannter „Erfahrungen“, bei welchen sogar hervorragende Namen genannt werden, irrig sei.

Geraume Zeit verlautete nichts von neuen Resultaten der Anwendung des Ozonwassers. Nur aus Frankreich, wo man eine Zeit lang auch dem einfachen Sauerstoffwasser, der „eau oxygénée“, als Desinficiens sehr günstige Wirkungen zuschrieb, kam 1885 die vereinzelte Mittheilung von Ménière,³ dass er besonderen Nutzen von dem Gebrauch des Ozonéine, einer Lösung von Ozon, in 18 Fällen von chronischer Otorrhoe gesehen habe.

Erst seit Kurzem haben dann abermals mehrere Autoren über therapeutische Erfolge durch Ozonwasser berichtet, und zwar vorzugsweise im Sinne der Desinfectionstheorie. Nach Schmidt⁴ sollen Injectionen concentrirteren Lender'schen Ozonwassers bei Carcinom von vorzüglicher Wirkung gewesen sein — was angesichts der neuerdings wieder erwogenen Möglichkeit der infectiösen Natur des Krebses auch hier von Interesse wäre. Ausserdem sollen die Injectionen sich auch bei tuberculösen Abscessen und Gelenkaffectionen erfolgreich gezeigt haben.

Von Stern⁵ sind bald darauf „überraschende“ Resultate einer ähnlichen Therapie, besonders bei verschiedenartigen tuberculösen Processen veröffentlicht. Den mitgetheilten Krankengeschichten zufolge sollen durch Tamponade mit Sublimatgazestoff (!), welcher mit Ozonwasser getränkt war, tuberculöse Granulationsherde am Mastdarm und am Sternum zur

¹ *Berliner klinische Wochenschrift*. 1873. S. 588.

² *Vierteljahrsschrift für ger. Medicin* u. s. w. 1876. Bd. XXV. S. 405.

³ *Annales des maladies de l'oreille*. 1885. Nr. 3.

⁴ *Münchener medicinische Wochenschrift*. 1888. Nr. 16.

⁵ *Deutsche Medicinal-Zeitung*. 1888. S. 493 und 565.

Heilung gebracht sein, ebenso durch directe Injectionen von Ozonwasser verschiedene tuberculös-eitrige Gelenkentzündungen, sowie tuberculöse Drüsen, und auch zur Erzielung der Prima intentio und antiseptischer Wirkungen soll das Ozonwasser wohl geeignet sein. Stern's Mittheilungen über das Ergebniss der Anwendung des Ozonwassers bei tuberculösen Processen der Lunge, sowie der bacteriologischen Versuche stehen noch aus. Zu berücksichtigen ist übrigens, dass die neuerdings dargestellten und auch von den letztgenannten Autoren benutzten Lösungen einen weit höheren Gehalt an Ozon aufweisen sollen als das früher von Carius untersuchte Ozonwasser, so dass letzteres in Concentrationen von 50^{mgrm} bis 2^{mgrm} auf 1 Liter zur Anwendung käme.¹ Die erwähnten Mittheilungen von Schmidt und Stern haben bis jetzt wenig Interesse und nur ganz vereinzelte Bestätigung gefunden. So soll Kispert (Madrid) erhebliche Besserung mit Aussicht auf völlige Genesung in einem Falle von Gesichtskrebs und Heilung eines tuberculösen Geschwürs am Munde durch Ozonwasser erzielt haben, und berichtet Berendsen² (Ratzeburg) von Heilerfolgen. Letzterer hat zugleich das Feld der Ozonwassertherapie wieder bedenklich erweitert, denn er berichtet über Erfolge derselben nicht nur bei Gesichtskrebs, chronischer Lungenentzündung und Wundbehandlung, sondern auch bei Altersschwäche (!), Hysterie, Muskel- und Gelenkrheumatismus und Gonorrhoe.

Nun sind aber in jüngster Zeit neuerdings Stimmen laut geworden, denen zufolge Lender's „Ozonwasser“ auch jetzt kein Ozon enthalten soll (C. Guldensteeden-Egeling,³ Wefers-Bettink⁴). Nach einer der Mittheilungen³ enthält es lediglich freies Chlor und sei nichts weiter als ein im Liter 0.22^{mgrm} Chlor enthaltendes Chlorwasser. Dem gegenüber erklärt freilich Herr Dr. Berendsen,⁵ es sei eine genaue Prüfung des Verfahrens der „Ozonwasser“-Bereitung in seiner Gegenwart von dem

¹ Die neue Preisliste von R. G. Lender's Fabrik elektrischen Sauerstoffs (O₃) in Berlin bietet an:

Ozon-Trinkwasser zu 25^{mgrm} O₃ im Liter,

Ozon-Inhalations-,
Injection- und
Gurgelwasser } in 2 Sorten zu 50^{mgrm} und 100^{mgrm} im Liter,

concentrirte Ozonlösungen zu 2^{1/2}, 5, 7^{1/2} und 10^{mgrm} O₃ im Liter, also in 10-, 20-, 30- und 40-fachen Stärken des Ozon-Trinkwassers.

² *Der praktische Arzt*, August 1888 und 1889, Nr. 8.

³ Guldensteeden-Egeling, *Nier Tijdschrift voor Apothekers*. Ref. in *Industrieblätter*, 1889, Nr. 18, S. 143.

⁴ Wefers-Bettink, *Apothekerzeitung*, 1889, S. 558. Ref. in *Industrieblätter*, 1889, Nr. 28, S. 224.

⁵ *Der praktische Arzt*, August 1889, S. 173.

beidigten Gerichtschemiker Dr. Jeserich in der R. G. Lender'schen Fabrik vorgenommen worden: „Das Resultat war, dass wir in der That gefunden, was wir erwartet, nämlich Ozon.“

Damit hofft nun Herr Berendsen, wie er selbst ausdrücklich bemerkt, „Jedem, der sich für Ozon interessirt, den Beweis geführt zu haben, dass die Fabrik in Berlin, Potsdamerstr. 83 A, in der Lage ist, wirkliches Ozonwasser anbieten zu können, und nunmehr wohl diese Frage als erledigt ansehen darf.“

Wenn Herr Berendsen von seinen Ermittlungen an Ort und Stelle nicht mehr zu berichten weiss, so hätte er besser den als Chemiker abgezogenen Dr. Jeserich selbst reden lassen. In der Aeusserung des Sachverständigen würden wir nicht bloss die uns doch wenig nützende, beruhigende Versicherung erhalten, dass in R. G. Lender's Fabrik oder dessen frischem Fabrikat Ozon zu finden ist, sondern hätten vielmehr noch einen Nachweis darüber zu erwarten, ob die Art und Ausdehnung der Fabrikanlage, sowie der Betrieb derselben als ausreichend für die Geföhrung derjenigen Ozonmengen anzusehen sind, welche R. G. Lender seinen Geschäftsbüchern zufolge in den Handel bringt. Der Fabrikant, der jetzt einen Sonderabzug der Berendsen'schen Mittheilung seiner Preisliste beilegt, würde seiner Sache nützen, wenn er auf diese Empfehlung verzichten und sich von Herrn Dr. Jeserich ein die quantitative Seite mit berücksichtigendes Attest geben liesse.

Eine solche Bescheinigung hat man im Hinblick darauf als dringend gewünscht zu bezeichnen, dass die Prüfung der Ozonpräparate mit Hölfe chemischer Reactionen auf mancherlei Schwierigkeiten stösst (vgl. unten den experimentellen Theil).

In neuester Zeit tritt der in Berlin lebende Specialarzt für Hals-, Ohren- und Nasenkrankheiten Dr. med. Otto Ringk unter Mittheilung therapeutischer Erfolge für die Verwendung des Ozons zur Behandlung von Diphtheritis, Scharlach, Stickhusten, Tuberculose und Bekämpfung der epidemischen Verbreitung dieser Krankheiten ein. Zu diesem Zweck empfiehlt er an Stelle des Lender'schen Ozonwassers ein vom Chemiker Dr. Stelzer hergestelltes Ozonpräparat Namens „Antibakterikon“, bei welchem das Ozon nicht in Wasser, sondern in reinstem Citronenöl gelöst zu sein scheint.¹

Was nun die Erfahrungen über die therapeutischen Wirkungen des Ozons im gasförmigen Zustande betrifft, so können zunächst alle jene früheren Anpreisungen der Ozonentwicklung in Krankenzimmern mittelst

¹ Vgl. O. Ringk, *Wie können wir Ansteckungskrankheiten etc. entgegentreten?* Berlin 1890. S. 11 u. 16.

Terpentinöl-, Aether- oder Wasserverdunstung und verschiedenartige chemischer Agentien hier nicht wohl in Betracht kommen, da dieselben einmal fast durchweg gerade von den zu erhärtenden Vermuthungen wie von sicheren Thatsachen ausgehen, und ausserdem bei allen derartigen Methoden die dafür empfohlenen Verfahren zur Erzeugung des Ozon qualitativ und quantitativ durchaus unzuverlässig sind. Auch die Angabe von Jochheim,¹ welcher besonders durch Mischung von Kaliumhypomanganat und Schwefelsäure erzeugtes „Ozon“ bei Diphtheritis inhaliren liess, haben keine Bedeutung mehr, denn so vielversprechend dieselben auch anfangs lauteten, so wenig haben sie sich in irgend einer Weise bestätigt.

Die therapeutische Verwendung der auf elektrischem Wege ozonisirten Luft und besonders des ozonisirten reinen Sauerstoffgases arbeitet mit ozonreicheren Gasgemengen und bietet grössere Sicherheit bezüglich der chemischen Beschaffenheit des wirksamen Agens als alle übrigen Methoden. Dennoch wurde dieselbe wenig versucht, denn in Folge mehrfacher Warnungen, so von Houzeau,² Thenard,³ Liebreich,⁴ und in Rücksicht auf die schon von Schwartzenbach,⁵ Ireland,⁶ Schönbein,⁷ dann von Redfern,⁸ von Dewar und Kendrick⁹ u. A. an kleine Thieren ausgeführten Versuche befürchtete man von dem Gebrauche des reinen Ozons bzw. ozonreicher Gasgemenge verderbliche Wirkungen auf die Athmungsorgane, wogegen indess nach den Erfahrungen von Binz¹⁰ anzunehmen ist, dass diese Gefahr in Anbetracht der geringen Ergiebigkeit der gewöhnlich benutzten Mittel zur Darstellung des Ozons kein sehr erhebliche ist.

Aus der Reihe bezüglichlicher therapeutischer Mittheilungen darf ich zu nächst die oben schon erwähnten Versuche von Onimus¹¹ an Cholerakranken nennen. Nun hält dieser Autor selbst das Beobachtungsergebniss nicht gerade für beweisend, wenn es ihn auch in seiner persönlichen Ueberzeugung von der desinficirenden Wirkung des Ozons bestärken konnte

¹ Jochheim, *Ozon und Diphtheritis*. Heidelberg 1880.

² *Compt. rend.* 1872, t. LXXII. p. 144.

³ *Ebenda.* 1876. t. LXXXII. p. 157.

⁴ *Deutsche medicinische Wochenschrift.* 1880. S. 317.

⁵ *Verhandlungen der Würzburger physik.-medicin. Gesellschaft.* 1850. S. 322.

⁶ *Edinb. med. Journ.* 1863. p. 729.

⁷ *Zeitschrift für Biologie.* 1867.

⁸ *Poggendorff's Annalen.* Bd. CIII. S. 329.

⁹ *Ebenda.* S. 330.

¹⁰ *Berliner klinische Wochenschrift.* 1882. Nr. 1.

¹¹ Vgl. diese Abhandlung. S. 7. Anm. 3.

nach meinem Dafürhalten¹ ist hier aber gar nicht die Möglichkeit einer Wirkung auf die Cholerabakterien zuzugeben, wenn man sich nicht zu der ungeheuerlichen Annahme versteigen will, dass durch die Lungen in's Blut aufgenommenes Ozon noch im Darme desinficirende Wirkungen hervorzubringen vermöge.

Ueber beachtenswerthe Resultate berichtet wohl einzig E. de Renzi² im Jahre 1886, welcher Einathmungen ozonisirter Luft oder ozonisirten Sauerstoffgases bei zwei Diabetikern und 13 Phthisikern in Anwendung brachte. Während bei ersteren jeder Erfolg ausblieb, wurde bei letzteren durchweg „ausgeprägte Acidität des Harnes und Verbesserung der Gesamternährung“ erzielt, besonders im Vergleich zu den einer anderen Behandlung unterworfenen Kranken. Doch liegt es gerade bei den Beobachtungen von E. de Renzi offenbar näher, eine physiologische Wirkung des Ozons auf die Athmungsorgane und das Blut anzunehmen, als die Beeinträchtigung oder Vernichtung der ursächlichen Krankheitskeime, der Tuberkelbacillen, wenngleich auch die letztere Möglichkeit — vielleicht eine indirecte Wirkung, durch Verschlechterung der Wachstums- und Vermehrungsbedingungen für die Parasiten — nicht ausgeschlossen erscheint.

III. Das künstlich erzeugte Ozon als Desinfectionsmittel.

Mit der vorstehenden Litteraturübersicht ist meines Wissens die nicht unbedeutende Reihe der thatsächlichen Belege aus dem Gebiete epidemiologischer und therapeutischer Erfahrungen, soweit sie überhaupt auf eine desinficirende Wirkung des Ozons in's Feld geführt werden können, im Wesentlichen erschöpft. Dass mit denselben auch nur einigermaßen sichere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der in Rede stehenden Frage gegeben seien, ist wohl kaum zu behaupten. Um so mehr sehen wir uns daher auf die directe Prüfung durch Impfungsversuche und durch bacteriologische Experimente angewiesen. Es wäre zu erwarten, dass dieser Weg schon längst in zweckentsprechender Weise beschritten wäre. Allein, was an einschlägigen „Desinfectionsversuchen“ in der Litteratur aufgeführt ist, verdient zum grössten Theil kaum diesen Namen, wenigstens nicht in dem heute üblichen Sinne. So vor Allem diejenigen Angaben, welche auf früher herrschenden Vorstellungen fussen, denen zufolge Desinfection und Desodoration ungefähr als gleichwertig galten. Hierher gehören die Mittheilungen von Houzeau,³ welcher fand, dass schmutzige

¹ Vgl. diese Abhandlung. S. 8 ff.

² *Archiv für pathol. Anatomie und Physiologie.* Bd. CIV. S. 203.

³ *Annal. chim. phys.* (4) t. XXVII. p. 17.

Wäsche in ozonhaltiger Luft ihren unangenehmen Geruch schnell verlor von Scoutetten,¹ welcher durch Ozon faulende organische Stoffe geruchlos machte und einen durch Dünger verunreinigten Saal „desinficirte“, indem er den Ammoniakgeruch in demselben beseitigte; von Caillol und Poncy,² welcher in Marseille das Ozon zum „Desinficiren“ von Hörsälen benutzte, und gewiss noch manche andere.

Zum Theil ist auch wohl noch dasjenige hierher zu rechnen, was über die Aufhebung oder Beschränkung der Fäulniss berichtet wird. Wenn Wood und Richardson³ an faulendem Blute und Boillot⁴ an verschiedenen animalischen Stoffen die Fäulniss während längerer Zeit verhindern konnten, so hat auch hierbei wohl hauptsächlich die Beseitigung des üblen Geruches als Kriterium gedient, da in deren Berichten von einer bacteriologischen Prüfung nicht die Rede ist.

Soweit derzeit die Erkenntniss des Wesens der Fäulniss reicht, weist man, dass — wo in Folge reichlichen Zutretens von Sauerstoff die stinkende Fäulniss zur geruchlosen Verwesung werden kann — die Betheiligung der Mikroben am Fäulnissprocesse nicht etwa aufhört, sondern dass nur die anaëroben niedersten Lebensformen hinter den aëroben zurücktreten und die Fäulnissproducte, insbesondere auch die stinkenden Gase auffallend rasch zu Wasser, Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure oxydirt werden. Den Einfluss des Ozons auf Fäulnissvorgänge wird man sich kaum anders vorzustellen haben, als die Einwirkung des Sauerstoffs, wenn wir auch unter Umständen vielleicht davon eine noch promptere Leistung erwarten dürfen. Diese Auffassung steht, wenn man vom Wesen der Fäulniss als einem durch die Lebensäusserungen von Spaltpilzen bedingten Gährungs Vorgange zunächst absieht, mit Hoppe-Seyler's Lehre nicht in Widerspruch, welche schon die bei Sauerstoffzufuhr erfolgende, durch auffallend energische Oxydationen bedingte Aenderung des Fäulnissprocesses als eine Folge der durch den nascirenden Wasserstoff bewirkten Activirung des Sauerstoffs ansieht und diesem activen Sauerstoff (O_1) noch energischere Oxydationsleistungen zuerkennt, als dem ozonisirten (O_3).

Dass übrigens stinkende Fäulnissproducte durch Ozon unter Beseitigung des Geruches stark angegriffen werden können, ohne dass es sich um die Aufhebung der Lebensäusserung von Bacterien handelte, geht

¹ *Gaz. hebd.* 1884. p. 563.

² *Ebenda.* 1884. p. 563.

³ Bei Fox. S. 30.

⁴ *Compt. rend.* Bd. LXXXI. p. 1258. — *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft.* 1876. Nr. 9. S. 190.

⁵ *Zeitschrift für physiologische Chemie.* Bd. II. S. 22.

D. aus einigen Untersuchungen von Falk¹ hervor, nach welchen u. A. die Lösung von Indol durch zwölfstündiges Einleiten von ozonisirter Luft bis zum völligen Verlust der Reaction und des Geruches verändert wurde.

Diejenigen Versuche aber, welche sich mit den Bacterien selbst beschäftigen, sind nicht nur fast sämmtlich an saprophytisch vorkommenden Arten, besonders an Gährungs- und Fäulnisserregern, angestellt, sondern grösstentheils auch, wie wir jetzt wissen, unter Anwendung unzureichender Methoden ausgeführt. So fand Burdon Sanderson,² dass Ozon als Reagens auf das Vorhandensein entwicklungsfähiger Bacterien benutzte „Pasteur'sche Flüssigkeit“ durch Bacteriengemische, denen ozonisirtes Wasser zugesetzt war, nicht getrübt wurde, und nimmt deshalb an, dass Bacterien durch ozonisirtes Wasser getödtet werden. Wie wenig zuverlässige Ergebnisse aber eine derartige Prüfung bot, besonders wohl in Folge der Nichtberücksichtigung der Art und des Entwicklungsstandes der als Testobjecte benutzten Bacterien, geht am deutlichsten aus einigen der übrigen, auf dieselbe Weise gewonnenen Resultaten hervor, nach denen z. B. auch „scharfes Trocknen“ bei 40° C. Bacterien abtödten soll.

Bei Fox³ und v. Gorup-Besanez⁴ finden sich nur ganz kurze Notizen ohne Angabe der Methode. Ersterer will in faulem Wasser die meisten niederen Organismen, u. A. auch Schimmelpilzsporen und Bacterien, durch Ozon zerstört haben; Letzterer sagt nur: „Dass Hefe und weisshaltiges Emulsin von Ozon sehr energisch angegriffen werden, davon habe ich mich durch directe Versuche überzeugt.“ Ueber Versuche von Geissler und Stein⁵ wird nur kurz nach einer mündlichen Aeusserung berichtet, dass in ozonhaltigem Wasser sich keine niederen Organismen zu entwickeln vermochten und die vorhandenen getödtet wurden.

Eingehender berichten Grossmann und Meyerhausen⁶ über ihre Untersuchungen mit animalischen und vegetabilischen Infusen. Von diesen wurden geringe Mengen in Engelmann'sche Glaskammern gebracht und die entwickelten Bacterien mikroskopisch beobachtet, während

¹ *Vierteljahrsschrift für ger. Medicin* u. s. w. 1878. Bd. XXIX. S. 287.

² *Quarterly Journ. of the Microsc. Soc.* Oct. 1871. — Cohn's *Beiträge zur Biologie der Pflanzen*. Bd. I. Hft. 2. S. 194.

³ *A. a. O.* S. 151 u. 163.

⁴ *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. CX. S. 53.

⁵ *Sitzungsberichte der Niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde*. Bonn. Januar 1875. — Schmidt's *Jahrbücher*. 1875. 1. — *Botanische Jahresberichte*. 1875. V. S. 88.

⁶ *Pflüger's Archiv*. 1877. Bd. XV. S. 264.

durch die Kammern ein Strom von ozonisirtem reinen Sauerstoff geleitet wurde. Hierbei wurde constatirt, dass schon nach wenigen Minuten die vorher sehr lebhaften Eigenbewegungen der Mikroorganismen aufhörten und es heisst nun weiter: „War einmal allgemeiner Stillstand eingetreten, so erholten sich die Bacterien nie wieder, sie waren getödtet“, und zu Schluss wird sogar versichert, dass das Ozon bei hinreichender Concentration die Bacterien in jedem Stadium ihrer Entwicklung fast augenblicklich tödte.

Da jedoch schon ganz geringfügige Reize, nach Engelmann¹ z. B. auch geringe Aenderungen der Sauerstoffspannung bei manchen Bacterienarten hemmend oder auslösend in Bezug auf die Eigenbewegungen wirken können, so ist das Verhalten der von Grossmann und Meyerhausen beobachteten Bacterien nicht sehr auffällig und zwingt keineswegs zu Annahme der Vernichtung derselben.

Von Chappuis² wurden Baumwollenpfröpfchen, auf denen Luftstaub gesammelt war, der Einwirkung ozonisirter Luft ausgesetzt und darauf mit flüssiger Bierhefe in Berührung gebracht. Es trat selbst nach längerer Zeit keine Trübung ein, wie es durch nicht ozonisirte staubhaltige Pfröpfchen stets nach wenigen Tagen geschah; Chappuis schliesst daraus, dass die in der Luft vorkommenden Keime, welche sich in der Bierhefe entwickeln können, durch Ozon getödtet werden. Die Bestimmung der Bacterienarten fehlt auch hier wieder, immerhin aber ist das Ergebnis beachtenswerth.

Eingehende Untersuchungen an Gemischen saprophytischer Bacterien und anderen niederen Organismen beschreibt endlich Fischer³ in seiner unter O. Binz entstandenen Dissertation „Ueber die Einwirkung des Ozons auf Gährung und Fäulniss“. Als Elektrizitätsquelle benutzte Fischer entweder mehrere constante Elemente, grössere Bunsen- oder Grove'sche Elemente, oder auch eine oder zwei mit Chromsäuremischung gefüllte Tauchflaschen. Der hierdurch in der Ruhmkorff'schen Rolle bewirkte Inductionsstrom, welcher gewöhnlich Funken von 1 bis 1½^{cm} Länge erzeugte, wurde zu stillen Entladungen im Kolbe'schen oder auch in dem v. Babo'schen Apparat verwandt, und durch den letzteren mittelst Kautschukballons getrocknete atmosphärische Luft geblasen. Die ozonisirte Luft wurde dann in langsamem Strome theils in die Versuchsstoffe, theils auf die Oberfläche der Objecte geleitet. Fischer konnte zunächst nachweisen, dass die Gärung in einigen der betreffenden Lösungen be-

¹ *Botanische Zeitung*. 1882. — Flügge, *Mikroorganismen*. S. 431 u. 453.

² *Bull. soc. chim.* t. XXXV. p. 290. Ref. in *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1881. Bd. XIV. S. 1014.

³ *Diss. med.* Bonn 1883.

beschränkt war, da hier die Producte derselben, Essig oder Pepton, verändert waren, und dass auch bei der Fäulniss eiweissreicher Stoffe mehrfach eine merkliche Verminderung des Geruches und u. A. Spuren von Schwefel als Anzeichen einer directen Oxydation auftreten. Die alkoholische Hefegährung hingegen wurde kaum merklich beeinträchtigt, was gegenüber der erwähnten Angabe von Gorup-Besanez¹ Beachtung verdient. Ferner wurde durch directe mikroskopische Prüfung ermittelt, dass u. A. im Harn und in Zuckerlösung lebende Bakterien eine gewisse Beeinträchtigung ihres Wachstums erfuhren — am ehesten noch, wenn die Flüssigkeitsmenge möglichst klein war. Fischer kommt zu der Schlussfolgerung, dass das Ozon zwar eine Verzögerung des Wachstums der Bakterien bewirke, aber keine Vernichtung derselben, dass es also zur Desinfection nicht verwendbar sei. Dennoch glaubt er aber auf die Möglichkeit hinweisen zu sollen, dass dem Ozon gegen diese oder eine pathogene Bakterienart eine Wirksamkeit zukomme, so vor Allem gegen die Tuberkelbacillen, deren Verhalten zum Ozon eine eingehende Prüfung verdiene.

Auch hier lassen nach meinem Dafürhalten die Resultate an Sicherheit, wie an Bestimmtheit zu wünschen übrig. Die äusseren Erscheinungen der Gährung und Fäulniss sind, wie wir zum Theil schon oben sahen, für die Beurtheilung des Verhaltens der Bakterien nur in sehr beschränktem Maasse verwertbar; die einfache mikroskopische Untersuchung der Bakterien ist ungenau, letztere bilden in den benutzten Nährflüssigkeiten ein nach Art und Entwicklungszustand unbestimmbares Gemisch.

Die bis vor Kurzem einzigen Versuche, in denen es sich um pathogenes Material handelt, beziehen sich auf die zur Schutzpockenimpfung benutzte Lymphe und auf Infectionsmaterial von rotzkranken Thieren. Schon im Jahre 1872 fand H. Eulenberg,² dass mit Glycerin im Verhältniss von 1 : 3 vermischte humanisirte Lymphe, in einem flachen Schälchen ausgebreitet, wenn auf deren Oberfläche ein starker Ozonstrom geleitet wurde, zwar schon nach 6 Stunden deutlich abgeschwächt, aber selbst nach 14 Stunden noch nicht gänzlich unwirksam geworden war. Später wurde dann von Hoffmann³ gezeigt, dass an Elfenbeinplatten angetrocknete Lymphe auch durch stark concentrirtes Ozon nicht merklich beeinträchtigt werde, während Chlorgas die Wirksamkeit derselben in wenigen Secunden vernichte. Versuche an Rotzinfectionsstoffen haben Bollinger und Wolffhügel⁴ ausgeführt und den Desinfections-

¹ Siehe S. 17.

² *Vierteljahrsschrift für ger. Medicin.* Bd. XVII. S. 394, Anm.

³ *Ebenda.* 1878. Bd. XXVIII. S. 374.

⁴ A. a. O. S. 458.

erfolg durch Impfung von Thieren festzustellen gesucht, jedoch ein abschliessendes Urtheil damit nicht erzielt. Dagegen glaubt Ostapenk (Charkow, 1878) rotzige Excrele mit Ozon unwirksam gemacht zu haben.

Erst in den letzten Jahren wurde wieder von zwei Seiten über eingehendere Versuche berichtet, die zum Theil mit pathogenen Bacterien angestellt waren. Oerum¹ prüfte die Wirksamkeit eines in Dänemark patentirten „Ozongenerators“, in welchem durch Mischung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure und gleichzeitiges Eintauchen von Phosphor in die Flüssigkeit Ozon entwickelt werden soll, indem er über den durchlöcherten Deckel des Apparates ein Glasgefäss stülpte und unter diesem Culturen von Schimmel- und Sprosspilzen und von Bacterien (u. A. von Milzbrandbacillen), ferner Bacterien in eingetrocknetem Zustande (Milzbrandsporen an Seidenfäden, Gartenerde u. s. w.) tagelang verweilen liess. Die von diesen Versuchsobjecten sodann angelegten Culturen unterschieden sich in keinem Falle von den entsprechenden Controlculturen. Die hier in dem Glase zur Verwendung gekommene Ozonmenge soll übrigens nur „ca. 0.015 %“ und wenn ausnahmsweise zwei Phosphorstücke angewandt wurden, ca. 0.03 %“ betragen haben. Aus dem mir vorliegenden Referat ist nicht ersichtlich, wie diese Zahlen ermittelt wurden; — fast scheint es, als ob dieselben auf einer Angabe des Lieferanten der „Ozongeneratoren“ beruhten.

Eine gewisse, wenn auch nur sehr geringe Einwirkung des Ozons auf verschiedene, besonders pathogene Bacterien will dagegen Wyssokowitsch² gefunden haben, wenn er Phosphor in kleinen, hufeisenförmig gebogenen Röhrchen auf den unteren Theil einer schiefen Agarfläche legt und auf den oberen Theil derselben die Bacterien einimpfte. Zum Nachweis des Ozons diente hier Wurster's Reagens. Es trat bei allen Bacterien deutliche Hemmung des Wachstums ohne Aenderung der Pathogenität ein; der Unterschied im Wachsthum gegenüber der Controlculture liess sich jedoch fast immer aus, wenn die Ozonmenge abnahm. Nur bei einigen Arten von geringer Wachstumsenergie, so bei *Bac. murisepeticus*, blieb die Entwicklung aus. Wyssokowitsch vermuthet, dass die so zu Tage getretene Wachsthumshemmung durch Oxydation in der oberflächlichen Schicht hervorgerufen werde. Seine Ermittlungen sind nicht eigentlich als Desinfectionsversuche anzusehen. Die Versuchsanordnung war selbst dafür nicht ausreichend, um die Frage der Beeinflussung des Bacterienwachstums durch Ozon der Entscheidung näher zu führen, d

¹ *Ugeskrift for Læger*, 1887, Nr. 11–12. Ref. im *Centralblatt für Bacteriologie* u. s. w. 1887, Bd. II, Nr. 7, S. 202.

² Congress russ. Aerzte in Petersburg, Januar 1889. *Centralblatt für Bacteriologie* u. s. w. 1889, Bd. V, S. 715.

ein Mittel zur Ozonerzeugung nicht ausschliesslich Ozon liefert¹ und sein Reagens nicht ausschliesslich Ozon anzeigt.²

Nach alledem geben auch die experimentellen Erfahrungen, welche bis jetzt bekannt sind, nichts weniger als sicheren Aufschluss über die Rolle, welche das Ozon den Trägern der Infection gegenüber zu spielen im Stande ist.

Ausser den zahlreichen, im Einzelnen oben ausgeführten Bedenken gegen die angewandten Methoden ist es der Mangel an Uebereinstimmung der Ergebnisse, welcher ein sicheres Urtheil nicht aufkommen lässt. Ein bisher nicht erwähnter Umstand aber verdient hier besonders hervorzuheben zu werden, da er zum guten Theil als die Ursache für die Verschiedenheit der Resultate anzusehen sein dürfte. M. v. Pettenkofer hat schon vor Jahren mit Nachdruck darauf hingewiesen, dass alle Untersuchungen über Desinfection mittelst chemischer Agentien nur Werth haben, wenn sie quantitativ ausgeführt sind, d. h. wenn nicht bloss die Wirkung, sondern daneben auch die Beschaffenheit und die Menge des Desinfectionsmittels festgestellt wird. Für das Ozon ist jedoch diese Forderung offenbar wegen Schwierigkeit sowohl in Bezug auf die Unterscheidung von dem activen Sauerstoff (O_1), von den Dauerformen des Sauerstoffs (H_2O_2 , HNO_2) und anderen höheren Oxyden, als auch bezüglich der Dosirung, bisher unerfüllt geblieben. Man begnügte sich meist damit, Reactionen anzuwenden, welche, wie die Bläuung des Schönbein'schen Jodkaliumstärkepapiers, nicht ausschliesslich das Vorhandensein von Ozon anzeigen und zudem so empfindlich sind, dass sie zu einer ungenauen abschätzenden Abschätzung der in der atmosphärischen Luft enthaltenen minimalen Mengen von Ozon und anderen Dauerformen des activen Sauerstoffs wohl dienen können, aber keinesfalls geeignet sind, über die Menge des künstlich dargestellten Ozons Aufschluss zu geben. In Verbindung mit letzterem kann auch die gelieferte Ozonmenge je nach Art der Handhabung der Apparate eine ausserordentlich verschiedene sein, wodurch wieder den einzelnen Desinfectionsversuchen eine in Wahrheit ungleiche Bedeutung zukommen wird.

Wenn wir nun auch nach den oben besprochenen Versuchsergebnissen im Allgemeinen etwa den Eindruck gewinnen, dass das Ozon auf Mikroorganismen und Krankheitskeime keinesfalls eine sehr energische Wirkung äussere, so können wir doch auch dies nur mit einiger Zurückhaltung als erwiesen gelten lassen, da recht wohl in den betreffenden

¹ Vgl. E. Baumann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 1883. XVI. S. 2146.

² C. Wurster, *Ebenda*. 1886. Bd. XIX. S. 3195.

Versuchen mit negativem Ergebniss die Menge des angewandten Ozons trotz maximaler Schönbein'scher oder Wurster'scher Reaction ebensogut eine äusserst geringe wie eine erhebliche gewesen sein kann.

Immer aber kommen wir über die blossen Vermuthungen nicht hinaus, und bis heute hat die Mahnung Wolffhügel's¹ ihre volle Geltung behalten, die praktische Verwendung des Ozons erst einmal durch strenge experimentelle Prüfung zu rechtfertigen, da nur eine solche „von dem in der Ozonfrage heimischen Fehlschuss des 'post hoc ergo propter hoc' bewahren“ könne.

Bei diesem Stande der Frage über die hygienische Bedeutung des künstlich erzeugten Ozons dürfte eine Reihe von Untersuchungen von Interesse sein, welche ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Wolffhügel im hygienischen Institute in Göttingen angestellt und geführt habe.

IV. Eigene Ermittlungen über die Desinfectionswirkung des Ozons in Gasform.

Die mir gestellte Aufgabe war vor Allem, zu bestimmen, welchen Einfluss eine Luft oder eine Flüssigkeit von bestimmtem Ozongehalt auf die Entwicklungsfähigkeit und die Virulenz verschiedener als Krankheitserreger bekannter Bacterienarten ausübt. Zuerst richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die Wirkungen des Ozons im gasförmigen Zustande. Ueber die Art der Herstellung desselben konnte der Hauptsache nach kaum ein Zweifel obwalten. Es bedurfte kräftiger elektrischer Apparate und reinen Sauerstoffgases zum Ozonisiren, um einmal sichere Gewähr zu bieten für die Fernhaltung aller Beimengungen, welche die Eindeutigkeit der Ergebnisse in Frage stellen könnten, und um ferner das Ozon in reichend concentrirt zu erhalten.

Ich füllte zunächst einen grossen Gasbehälter mit reinem Sauerstoffgase, welches ich durch Erhitzen von Kaliumchlorat erzeugte und durch eine, zur Hälfte mit Kali- oder Natronlauge gefüllte Waschflasche leitete. Auf diese Weise war jeder Chlorgehalt des zu ozonisirenden Sauerstoffgases ausgeschlossen, wovon wir uns durch längeres Einleiten des letzteren in Silbernitratlösung wiederholt überzeugt haben. Zur Ozonisirung des Sauerstoffgases stand mir der nach Angaben von Werner Siemens² construirte Apparat zur Verfügung.

Derselbe besteht bekanntlich aus zwei in einander geschobenen Glasröhren, von denen die weitere aussen, die engere innen mit Metallfolie

¹ A. a. O. S. 453ff.

² Poggendorff's *Annalen*. Bd. CII. S. 120. — Vgl. Engler, a. a. O. S. 120. Abbildung Fig. 4 der Tafel.

ist, und zwischen denen ein mantelförmiger Raum zum Hindurchleiten Sauerstoffs frei bleibt. Werden nun diese beiden Metallbeläge mit den Enden eines kräftigen und von einem starken Strom in Thätigkeit gegebenen Inductors verbunden, so finden zwischen ihnen, durch den mantelförmigen Raum hindurch, stille Entladungen statt, welche einen Theil des befindlichen Sauerstoffs in Ozon überführen.

Zur Erzeugung des elektrischen Stromes für den Inductor bediente ich mich anfangs eines oder zweier grosser Chromsäure-Tauchelemente, später anderer Elemente, besonders einer Batterie von vier kräftigen Bunsen-Elementen, zum Theil unter Zuhülfenahme einer anderen aus fünf grossen Daniell-Elementen bestehenden Batterie.

Für den Gasstrom benutzte ich als treibende Kraft einerseits den Druck des Gasometers, andererseits eine am Ende der Leitung angebrachte Aspirationsflasche, welche ausserdem durch Messen des abfliessenden Wassers eine genaue Dosirung der verbrauchten Gasmenge ermöglichte. Die luftdichte Verbindung der einzelnen Theile der Leitung war bis zum Ozonapparat nach auf die gewöhnliche Weise herzustellen. Da jenseits desselben aber die zerstörenden Wirkung des Ozons auf Kautschukrohre, Korke u. dergl. zu tragen war, so stellte ich hier die Verbindungen mittelst Glasröhren und Korkpfropfen (mit Siegelack überzogen und mit Vaseline gedichtet) her durch den von Engler und Nasse¹ angegebenen Quecksilberverschluss. Letzterer ist von besonderem Vortheil bei complicirteren Versuchsanordnungen, da er eine sehr leicht zu handhabende bewegliche Verbindung stellt; er ermöglichte es mir ausserdem, etwaige geringe Druckschwankungen im Innern der Leitung an dem Steigen oder Fallen des Quecksilbers in der Glocke zu erkennen und durch Regelung der Gaszufuhr auszuweichen.

Bevor das Sauerstoffgas in den Ozonapparat gelangte, wurde es stets durch eine besondere Vorlage getrocknet, und zwar meist durch zwei U-tüchtige Röhren, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthielten. Da behufs stärkerer Ozonentwicklung bald auch die Verwendung einer Kühlvorrichtung nöthig wurde, welche an der Ozonröhre nicht anzubringen war, so suchte ich mir später dadurch zu helfen, dass ich die Trockenvorlage in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz stellte, um so den Sauerstoff wenigstens vor seinem Eintritt in den Ozonapparat stark abzukühlen. Diese Anordnung erwies sich auch wirklich, wie weiter unten gezeigt werden wird, als vorthellhaft.

Auf besondere Schwierigkeiten stiess ich gegenüber der Forderung, das eigentliche Desinficiens, das Ozon, in bestimmter Stärke zur Anwendung zu bringen. Der gewöhnliche Weg einer vorherigen Dosirung war hier nicht gangbar, da man es nicht in der Hand hat, die Ozonproduction auch nur annähernd zu regeln. Es blieb nur übrig, die bei einer bestimmten Versuchsanordnung zur Verwendung kommende Ozonmenge zu bestimmen, und zwar konnte dies so geschehen, dass ich ent-

¹ *Annalen der Chemie und Phys.* Bd. CLIV. S. 215. — C. Engler, a. a. O. S. 3 und Tafel Fig. 7.

weder nach dem Versuche unter genau gleichen Bedingungen und in derselben Anordnung das entstehende Ozon bestimmte oder dass ich während des Versuchs das durch den Desinfectionsraum geleitete Gas einer quantitativen Ozonanalyse unterwarf. Beide Methoden sind natürlich nicht völlig genau, denn im ersteren Falle kann die Ozonentwicklung nach dem Versuche immerhin eine etwas andere sein als während desselben im letzteren Falle aber ist das Ozon besonders durch die Berührung mit den Versuchsobjecten offenbar zum Theil schon wieder zerstört. Nichtsdestoweniger giebt dieses Vorgehen für unsere Ermittlungen eine annähernde Schätzung des Ozongehaltes und so gute Anhaltspunkte für die Beurtheilung der gestellten Frage, wie sie genauer bei grossen Zersetzbarkeit des Ozons kaum zu erzielen sein dürften.

Die Messung des Ozons führte ich mittelst der schon von Baumer angewandten Methode aus.

Verfahren der Ozonmessung. Zur Bestimmung des Ozons dient uns die durch dasselbe bewirkte Ausscheidung freien Jods aus einer Jodkaliumlösung, indem in dieser das frei gewordene Jod durch Titriren mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt und hieraus die Menge des Ozons durch Rechnung ermittelt wird. Es wurde also das ozonhaltige Gas durch einen mit ca. 25^{ccm} 5procentiger Jodkaliumlösung gefüllten Will-Varrentrapschen Kugelapparat geleitet, welcher statt der Versuchsröhren dem Ozonapparat direct angefügt war. Der Durchtritt der Gasblasen wurde so geregelt, dass zunächst derselbe mit der in den Desinfectionsversuchen angewandten Geschwindigkeit (in 20 Minuten ein Liter) erfolgte.

Von der völligen Zersetzung der ganzen Ozonmenge innerhalb des Kugelapparates überzeugte ich mich leicht durch Einbringen eines Streifens Schönbein'schen Jodkaliumstärkepapiers zwischen jenen und den Aspirator. Derselbe zeigte auch bei stärkster Ozonentwicklung niemals eine Spur von Färbung, wodurch sich die Anwesenheit selbst ganz minimaler Ozonmengen nothwendig hätte verrathen müssen. Die Gasmenge wurde genau gemessen durch Einleiten des aus dem Aspirator abfliessenden Wassers in einen Messcylinder.

Nachdem so ein bestimmtes Quantum des ozonisirten Sauerstoffgases gewöhnlich ein Liter, bisweilen auch nur 500^{ccm}, hindurchgeleitet war, wurde diese Probenahme eingestellt. Die durch die Ozonwirkung gelb oder brauner grösserer Gehalte bräunlichroth gefärbte Lösung wurde alsdann aus dem Kugelapparat unter mehrfachem Nachspülen mit destillirtem Wasser in einen Kolben gefüllt, mit Salzsäure angesäuert und der Titration mit $\frac{1}{100}$ Norm Natriumthiosulfatlösung unterworfen.²

Letztere wurde hergestellt, indem 2.48^{grm} reinen, zerriebenen Natriumthiosulfats zwischen Fliesspapier gepressten in einem Literkoll

¹ Poggendorff's *Annalen*. Bd. LXXXIX. S. 38.

² Vgl. Schmidt, *Pharmaceut. Chemie*.

ist und die Lösung zur Marke aufgefüllt wurde. Die Umsetzung beim Titriren geschieht nach folgender Gleichung:



Hiernach entsprechen:



1 ^{cem} der $\frac{1}{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung mit 2.48 ^{grm} ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ H}_2\text{O}$) entsprechen 1.27 ^{grm} J.

Die Ausführung geschieht wie folgt: Die in einen Kolben gefüllte jodrige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, und nun zunächst aus einer Pipette $\frac{1}{100}$ Normalthiosulfatlösung bis zur blassgelben Färbung zugesetzt. Man fügt nun etwas verdünnten Stärkekleister hinzu, welcher sofort die bekannte tiefblaue Farbe durch Bildung von Jodstärke hervorruft. Bei weiterem tropfenweise erfolgendem Zusatz der Titerlösung tritt sodann ein bestimmter begrenzter Zeitpunkt ein, wo das Verschwinden der blauen Färbung die Bindung der letzten Spuren freien Jods zu Jodnatrium anzeigt.

Da nach obiger Gleichung 1 ^{cem} der Thiosulfatlösung 1.27 ^{mgram} J entspricht, so ist, wenn n ^{cem} zugesetzt waren, die zu ermittelnde Jodmenge $n \times 1.27$ ^{mgram}. Um hieraus die Menge des in der Jodkaliumlösung zur Umsetzung gekommenen Ozons zu berechnen, hat man nachstehende Gleichung, die dort erfolgte Umsetzung zu berücksichtigen:



1 ^{mgram} J entsprechen also 48 ^{mgram} O_3 , und folglich die oben erhaltenen

$$n \times 1.27 \text{ mgram J} = \frac{n \times 1.27 \times 48}{254} = n \times 0.24 \text{ mgram O}_3.$$

Da der Gehalt der Thiosulfatlösung jedoch bald abnimmt, ist es nöthig, denselben in kurzen Zwischenräumen wieder durch ein besonderes Verfahren neu zu bestimmen, um den wirklichen Werth des Titors gegenüber der ursprünglichen Normallösung in Rechnung zu ziehen.

Man benutzt hierzu wegen ihrer guten Haltbarkeit eine Kaliumbichromatlösung, welche so normirt ist, dass 1 ^{cem} derselben bei Zusatz von Schwefelsäure aus einer Jodkaliumlösung genau so viel Jod abscheidet, wie 1 ^{cem} der genau normirten Thiosulfatlösung gebunden wird. Dies geschieht durch eine Lösung von 0.4916 ^{grm} reinem, umkrystallisirtem und 100° getrocknetem Kaliumbichromat auf 1000 ^{cem} Wasser. Behufs Einstellung der Thiosulfatlösung bringt man genau 10 ^{cem} dieser Kaliumbichromatlösung in eine Kochflasche, fügt etwas Jodkalium und Schwefelsäure zu, lässt die Mischung verschlossen einige Minuten lang stehen und titrirt ausgeschiedene Jod mit der einzustellenden Natriumthiosulfatlösung in oben beschriebenen Weise. Sind hierzu nicht genau 10, sondern m ^{cem} letzteren erforderlich, so sind die nach obiger Berechnung gefundenen Werthe für Jod und Ozon durch Hinzufügen des Factors $10/m$ zu reduciren.

Wir erhalten also:

$$n \times 1.27 \times \frac{10}{m} \text{ mgram J} = n \times 0.24 \times \frac{10}{m} \text{ mgram O}_3.$$

Bei Anordnung der Desinfectionsversuche war ich darauf bedacht, die Bakterien stets in getrocknetem oder nur wenig befeuchtetem Zustande dem Ozon auszusetzen, um einmal den möglichen Einfluss einer schützenden Flüssigkeitsschicht auszuschliessen, welchen Binz in Bezug auf die Blutkörperchen in Betracht zieht und Fischer auch bei seinen Bakterienversuchen beobachtet zu haben angiebt, und um ferner die Bedingungen im Versuche den natürlichen Verhältnissen in der Luft innerhalb und ausserhalb von Wohnräumen u. s. w. anzupassen.

Im Hinblick auf die schon betonte Möglichkeit, dass die von F. und Wolffhügel beobachtete Thatsache, wonach Staub, wenn er organische Stoffe enthält, der Luft ihren Ozongehalt entzieht, aber die Eigenschaft allmählich — nach erfolgter Oxydation seiner organischen Bestandtheile — einbüsst, lag es nahe, diese Wirkung der organischen Stoffe mit auf die im Staube reichlich vorhandenen Bakterien zu beziehen. Ich versuchte mehrfach ein künstliches Gemisch aus keimfrei gemachtem Staub und bestimmten Bakterien herzustellen und dasselbe, in Form eines leichten Beschlages auf Glaswandungen, der Ozonwirkung auszusetzen.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst mit Hülfe des Sieb- und Schlämverfahrens möglichst feiner Staub aus einer Bodenprobe hergestellt, dieser ausgeglüht und in kleinen Mengen in sterilisirte kleine Proberöhrchen übergeführt. Nun hob ich von dem Bakterienrasen einer mindestens 24 Stunden bei höherer Brüttemperatur belassenen Kartoffelcultur grössere Partien mit einem Platinspatel ab, führte sie in die Staubröhrchen ein und verrieb dort mittelst eines Glasstabes mit dem Staube. Gewöhnlich mischten sich die feuchten Bakterienmassen nicht sofort mit dem Staube, ich trocknete die Röhrchen daher im Exsiccator aus und suchte von Neuem eine bessere Vertheilung zu bewirken.

Bei der Umständlichkeit der ganzen Zurüstung zu meinen Versuchen, welche in allen ihren Theilen grosse Sorgfalt erforderte, war ich oft durch Störungen mancher Art zum Aufschieben des Versuches genöthigt. Solche Verzögerungen hatten zur Folge, dass von meinen Staubgemischen ein grosser Theil inzwischen unbrauchbar wurde, so dass der nicht unerhebliche Zeitaufwand für ihre Herstellung umsonst war. Ich nahm mit Rücksicht hierauf nur noch die gegen längeres Austrocknen sehr widerstandsfähigen Milzbrandsporen zu Staubgemischen.

Ausser letzteren verwandte ich Seidenfäden mit angetrocknetem Material aus Aufschwemmungen von Reinculturen auf Kartoffeln oder Bouillonculturen.

Da die chemischen Wirkungen des Ozons bei Gegenwart von Feuchtigkeit ungleich heftigere sind, so brachte ich ausser den trockenen Präparaten in einem zweiten Behälter gewöhnlich noch feuchte Versuchsobjecte in den Ozonstrom.

Durch die ersten vorläufigen Versuche ermittelte ich zunächst, ob meinem Ozonapparate bei einfacher Anordnung eine desinficirende Wirkung überhaupt zu erreichen sei.

Versuch 1.

Als bacteriologisches Testobject dienten in gewöhnlicher Weise hergerichtete kurze Seidenfäden mit angetrockneten Milzbrandsporen. Zur Entnahme derselben benutzte ich an beiden Enden offene, etwa 10^{cm} lange Glasröhren von etwa 12^{mm} lichter Weite. In diese wurden kleine, an den Fäden beladene Drahtbänkchen geschoben, sodass die Fäden von allen Seiten dem durch die Röhren geleiteten Gasstrom frei zugänglich waren. Mitteltst eines durch Siegelack geschützten Korkes wurde eine der Röhren direct dem Ozonapparat angefügt und hinter dieser mit Hülfe einer Glasrohr-Verbindung eine zweite angeschlossen, welche die Versuchsfäden in befeuchtetem Zustande enthielt und ausserdem mit einigen Tropfen Wasser beschickt war. Eine dritte Röhre mit Milzbrandsporenfäden wurde zur Controle zwischen den Trockenröhren und dem Ozonapparat eingeschaltet. Ein grösseres Chromsäure-Tauchelement lieferte den Strom für den Ruhmkorff'schen Inductor, welcher Funken von 1.5^{cm} Länge erzeugte.

Es wurde an vier auf einander folgenden Tagen täglich 20 Minuten lang Sauerstoff ozonisirt und durch die Versuchsröhren hindurch geleitet, was geschah mit mässiger Geschwindigkeit, so dass jedesmal 1 bis $\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoff verbraucht wurden. Ein hinter der letzten Versuchsröhre eingeschobener Streifen Schönbein'schen Papiers zeigte stets schon unmittelbar nach Beginn der Durchleitung des ozonisirten Sauerstoffs maximale Färbung und wurde dann gewöhnlich im weiteren Verlaufe der Ozonentwicklung und etwas mehr noch während des Stehens nach der Färbung allmählich wieder entfärbt, welche Erscheinung auf eine Bildung von Jodsäure (in Folge der Einwirkung des Ozons auf das ausgeschiedene Jod) zurückzuführen sein mag (vgl. O. Binz). — Nach der letzten Ozonentwicklung und darauf folgendem Stehenlassen bis zum nächsten Tage wurden aus jeder der drei Röhren einige von den Fäden herausgenommen und in verflüssigte Nährgelatine gebracht, welche ich sodann bei schräger Lage der Röhren erstarren liess.

Das Resultat war ein völlig negatives. Sämmtliche dem Ozon ausgesetzten Fäden zeigten genau wie die Controllfäden nach zweitägigem Verweilen im Brütofen typisches Wachsthum.

Versuch 2.

Anordnung wie oben, nur wurden statt der sporenhaltigen Fäden solche eingelegt, an denen frischer Milzsaft einer an Anthrax verendeten

Maus, also völlig sporenfreies Material, angetrocknet war. Sowohl die der Ozonwirkung ausgesetzten Fäden als auch die Controllfäden zeigten ein beschränktes Wachsthum, was sich daraus erklärt, dass die Vegetationsformen des Milzbrandes das Austrocknen nicht gut vertragen. Da auch nach viertägiger Einwirkung des Ozons noch einzelne der Fäden an beiden Versuchsröhren Wachsthum zeigten, so muss auch hier, wo es sich um weit weniger widerstandsfähige Keime handelt, das Ergebnis als negativ bezeichnet werden.

Versuch 3.

Um der Möglichkeit Rechnung zu tragen, dass in den vorigen Versuchen die mit der Flüssigkeit in das Innere der Seidenfäden eingedungenen und dort mit den Fäden verklebten Bakterienmassen einen relativ guten Schutz gegen das gasförmige Desinficiens gefunden hätten, der ihnen nicht gegeben ist, so lange sie als Bestandtheil des Staubes in der Luft schweben oder die Oberflächen von Gegenständen mit leichtem Anflug bedecken, benutzte ich nun eine in der oben beschriebenen Weise hergestellte Mischung von Staub mit Milzbrandsporen. An Stelle des einfachen, an beiden Enden offenen Versuchsröhren traten jetzt Röhren wie sie Liborius zur Cultur von Anaëroben benutzte, in welchen durch eine seitlich angebrachte Oeffnung ein in diese eingeschmolzenes Glasrohr bis fast auf den Boden reicht. Unter geeigneten Vorsichtsmassregeln brachte ich in zwei dieser Röhren eine kleine Menge des bakterienhaltigen Staubes, stellte damit einen leichten Beschlag auf der Glaswandung her und entfernte den Ueberschuss wieder durch einfaches Umkehren der Röhren. Nun fügte ich bei horizontaler Lage der Röhren die weit obere Oeffnung eines derselben unmittelbar dem Ozonapparat an und leitete den Gasstrom durch das seitliche Rohr ab. Es wurde mithin eine dünnste Schicht bakterienhaltigen Staubes einer überall gleichmässigen Berührung mit dem ozonisirten Sauerstoff ausgesetzt. Das zweite der Röhren wurde zur Controle wieder zwischen Trockenapparat und Ozonröhre eingeschaltet, im Uebrigen aber genau dieselbe Anordnung getroffen wie in Versuch 1 und 2.

Nachdem auch hier an vier auf einander folgenden Tagen je 20 Minuten lang Ozon entwickelt und durch das Röhren geleitet wurde, wurde in letzteres verflüssigte Nährgelatine gegossen, der am Glase haftende Staub möglichst vollständig mit derselben abgespült und die Gelatine dann in gewöhnlicher Weise auf einer Glasplatte ausgebreitet und zum Erstarren gebracht. Ebenso wurde mit dem Controlröhren verfahren.

Auf beiden Platten wurden am nächstfolgenden Tage mehrere Milzbrandcolonieen sichtbar. Dass dieselben auf der Controlplatte etwas zahlreicher waren als auf der Ozonplatte, kann wohl lediglich darauf bezogen werden, dass das Controlröhrchen augenscheinlich etwas stärker mit Staub beschlagen gewesen war.

So war also auch unter diesen für die Einwirkung des Ozons möglichst günstigen Umständen von einer desinficirenden Wirkung der zur Anwendung gekommenen Menge des Ozons nichts zu bemerken. Es muss hiernach zunächst diejenige Anschauung als unzulässig bezeichnet werden, nach welcher krankheitserregende Keime dort zerstörend in der Luft nicht vorhanden sein können, wo dieselbe einen beträchtlichen Ozongehalt aufweist. Ja selbst die Verwendung künstlich bereiteter Ozongases, z. B. in geschlossenen Wohnräumen, muss schon nach den bisherigen Versuchen von zweifelhaftem Werthe erscheinen, denn in einem verhältnissmässig so grossen Raume, dazu bei Gegenwart so vieler Ozon begierig absorbirender Dinge, wird letzteres wohl kaum jemals in solchen Mengen zu erhalten sein, als es hier selbst mit bescheidenen Hilfsmitteln in dem äusserst engen Versuchsraume anzuwenden möglich war, in welchem die Milzbrandkeime fast die einzigen Ozon in Anspruch nehmenden Dinge darstellten. Eins aber schienen auch diese Vorversuche wieder zu bestätigen, dass nämlich, entgegen der oft bethätigten Anschauung, welche dem Ozon in jeder beliebigen Verdünnung mächtige Wirkungen zuschreiben wollte, auch hier die quantitative Seite der Frage in Betracht zu ziehen ist.

Ich wandte mich daher zur Bestimmung der Menge des Ozons und war zunächst bei der gleichen Anordnung wie in den bisher besprochenen Versuchen. Wie dort jedesmal bei Beginn des Versuches wurde das Bromsäure-Element frisch gefüllt und in derselben Weise wie bei den Desinfectionsversuchen Ozon entwickelt. Die Messung des Ozons führte ich mittelst des oben beschriebenen Verfahrens aus.

Es ergab sich, dass bei der gleichen Anordnung wie in den Versuchen 1 bis 3, und wenn, wie dort, in 20 Minuten ein Liter Sauerstoff durch den Ozonapparat geleitet wurde, in der Jodkali-Vorlage eine Jodmenge abgeschieden wurde, welche zum Titriren 4.8^{cem} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bedurfte. Der Titerwerth (m) der letzteren betrug 10.3^{cem} , die gelieferte Ozonmenge demnach im Liter $\frac{4.8 \times 0.24}{1.03} = 1.12^{\text{mgrm}}$ Ozon oder 0.052 Vol.-procent.

Aus den bisher beschriebenen Versuchen geht sonach hervor, dass eine Luft, welche im Liter etwa 1^{mgrm} ($= 0.05$ Vol.-procent.) Ozon enthält, selbst unter den günstigsten Umständen

weder die Sporen noch die vegetativen Formen des Milzbrand bacillus zu vernichten im Stande ist.

Um nun womöglich denjenigen Ozongehalt zu ermitteln, bei welcher eine desinficirende Wirkung eintritt, suchte ich jetzt die Leistungsfähigkeit des Entwicklungsapparates zu steigern. Eine Reihe vergleichend quantitativer Bestimmungen, welche ich unter theilweiser Abänderung der früheren Versuchsanordnung nach der oben beschriebenen Method ausführte, zeigte mir, dass einmal die Verstärkung und Beständigkeit der Elektricitätsquelle, dann die Abkühlung des zu ozonisirenden Sauerstoffs und endlich dessen verlangsamte Durchleitung durch den Apparat geeignet sind, die Ozonlieferung ganz beträchtlich zu verstärken. Am ausgiebigsten fand ich dieselbe, als der Inductor, durch eine Batterie von vier kräftigen Bunsen-Elementen bedient, die Trockenvorlage durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt wurde und die Geschwindigkeit des Gasstromes nur $\frac{1}{2}$ bis 1 Liter in der Stunde betrug; unter diesen Bedingungen erhielt ich einige Male gegen 11 ^{mgrm} Ozon im Liter.

Da auf diese Weise die Vorbereitungen zu jedem einzelnen Versuch recht umständlich und zeitraubend wurden, häufige Wiederholungen als unthunlich erschienen, suchte ich durch gleichzeitige Verwendung verschiedener Versuchsubjecte zu mannigfaltigeren Ergebnissen zu gelangen. Statt der Röhren, welche bisher zur Aufnahme der Milzbrandpräparate gedient hatten, wurden doppelt tubulirte, 2·8 Liter fassende Glasglocken, welche Raum für eine Reihe über einander geschichteter Glasbänke boten, in den Apparat eingeschaltet.

Diese Glocken hatten, behufs Herstellung eines luftdichten Abschlusses in ihrer Unterlage, einer dicken Glasscheibe, einen zu ihrem Rande passenden, eingeschliffenen Falz; als Verdichtungsmaterial diente Vaseline. Die Zufuhr des ozonisirten Sauerstoffs liess ich nahe dem unteren Rande der Glocken, die Ableitung durch die Oeffnung in der Kuppe erfolgen. So war bei langsamem Zuströmen des schweren ozonhaltigen Sauerstoffgases am ehesten eine gleichmässige Anfüllung des erweiterten Versuchsräume mit demselben zu erwarten.

Die in gewöhnlicher Weise mit Hülfe zwischengelegter Glasbänke über einander geschichteten Platten trugen als Versuchsubjecte einen in sehr dünner Schicht ausgebreiteten bacterienhaltigen Staub (s. oben) ferner Seidenfäden mit angetrocknetem Material aus Reinculturen verschiedener Bacterienarten, dann in möglichst dünner Schicht ausgebreitete Gartenerde und endlich tuberculöses Infectionsmaterial. Letzteres, welches aus käsig-pneumonischen Herden einer menschlichen Lunge stammt, erwies sich leider hinterher — trotz des Vorhandenseins zahlreicher g

Erbbarer Bacillen im mikroskopischen Präparat — als ein ungeeignetes Testobject; von den Impfungen an Kaninchen (in die vordere Augenkammer) waren die zur Controle gemachten ebenso wirkungslos wie diejenigen, bei welchen das mit Ozon behandelte Material in Anwendung gekommen war.

Von Gartenerde wurden zwei Sorten benutzt, deren eine (I) als besonders reich an Tetanuserregern bekannt war, während ich die zweite (II) von einer beliebigen Stelle entnommen hatte. Doch zeigte sich auch bei letztere Probe, zum Theil in Folge zufälliger Verunreinigung, stark verunreinigt mit infectiösen Keimen, da mit derselben geimpfte Mäuse theils an Tetanus, theils an malignem Oedem und vereinzelt sogar auch an Milzbrand zu Grunde gingen.

Versuch 4.

Der Inductor wird durch vier Bunsen-Elemente in Thätigkeit gesetzt und die aus zwei U-förmigen Röhren mit Schwefelsäure-Bimstein bestehende Trockenvorlage in eine Eis-Kochsalzmischung eingestellt. Von den Glocken, welche die Testobjecte enthalten, ist eine zur Controle zwischen Trockentröhen und Ozonapparat eingeschaltet, eine zweite dem letzteren angefügt. Das aus der zweiten Glocke entweichende Gas passirt auf dem Wege zur Aspiratorflasche die oben beschriebene Jodkaliumvorlage, deren Inhalt von Zeit zu Zeit behufs Bestimmung der ausgeschiedenen Jodmenge entleert und erneuert wird. Der allmählich zunehmende Ozongehalt im Versuchsraume ergibt sich aus folgender Uebersicht.

r. Volum des durchgeleiteten Gases	Zeit, in welcher dasselbe durchgeleitet wurde	Ozongehalt des aus der Versuchsglocke abgeleiteten Gases
1 2 Liter	2 Stunden	0.48 mgrm i. L.
2 1 „	2 „	2.37 „ „
3 1/2 „	1 Stunde	4.1 „ „

Nach Durchleitung von 3.5 Liter Sauerstoff in einem Zeitraume von fünf Stunden und bei einem zuletzt erreichten Ozongehalt von 4.1 mgrm in Liter wurde nun der elektrische Apparat ausser Thätigkeit gesetzt und das Glockeninnere luftdicht abgeschlossen. Am folgenden Tage wurden die Testobjecte aus beiden Glocken zu den Impfungen und Culturen entnommen, deren Ergebnisse in nachfolgender Tabelle niedergelegt sind.

Nr.	Testobjecte	Resultate von Impfungen und Culturen:	
		Controle	Ozonversuch
1	Milzbrandsporen enthalten- der Staub.	Auf der mit Gelatine über- gossenen Platte zahlreiche Milzbrandcolonieen.	Ebenfalls zahlreiche Colonieen.
2	Milzbrandsporen, an Seiden- fäden angetrocknet.	Eine geimpfte Maus stirbt am folgenden Tage an Milzbrand. In Gelatine üppiges Wachsthum.	Maus stirbt am folgen- den Tage.
3	Frischer Milzsaft von einer an Milzbrand verendeten Maus, an Seidenfäden an- getrocknet.	Geimpfte Maus stirbt nach 4 Tagen an Milzbrand.	Maus bleibt am Leben.
4	Bacillus pneumoniae Fried- laenderi an Seidenfäden.	In Gelatineröhrchen üp- piges Wachsthum.	Ueppiges Wachsthum.
5	Staphylococcus pyogen. aur. an Seidenfäden.	„	„
6	Staphylococcus pyogen. alb. an Seidenfäden.	„	„
7	Bacillus crassus sputigenus an Seidenfäden.	„	„
8	Bacillus murisepticus an Seidenfäden.	Geimpfte Maus bleibt am Leben.	Maus stirbt nach 7 Tagen an Mäusesepticämie.
9	Gartenerde I.	Geimpfte Maus stirbt nach 7 Tagen an Tetanus.	Maus bleibt am Leben.
10	Gartenerde II.	Von 2 geimpften Mäusen stirbt eine an mal. Oedem, eine an Tetanus.	Von 2 geimpften Mäusen stirbt eine an mal. Oedem, eine an Milzbrand.

Bei 24stündigem Verweilen der Bakterien in einer trockenen Sauerstoffatmosphäre, welche im Liter $4.1 \text{ mgrm} = 0.19 \text{ Vol.-Procent}$ Ozon enthielt, hatte letzteres also einen zweifellosen Einfluss auf die Entwicklungsfähigkeit und die Virulenz der geprüften Bakterienarten noch nicht auszuüben vermocht. Die Vegetationsformen des Milzbrandes (3) waren wohl schon durch das einfache Austrocknen geschädigt, wofür auch der verzögerte Erfolg der Controlimpfung spricht. Hingegen beweist das Verhalten der — ebenfalls wenig widerstandsfähigen und schon durch das Trocknen beeinträchtigten — Mäusesepticämiebacillen mit Sicherheit, dass hier das Ozon nicht desinfectirend einwirkte.

Versuch 5.

Hinter der Glasglocke, welche im vorigen Versuche die der Ozonwirkung auszusetzenden Bakterien enthielt, wurde jetzt noch eine andere von gleicher Grösse eingeschaltet, in welcher Testobjecte — Seidenfäden mit anhaftendem Material aus Culturaufschwemmungen und Gartenerde —

feuchtem Zustande untergebracht wurden; um die Feuchtigkeit zu erhalten, war nasses Filtrirpapier eingelegt. Die mit den zur Controle bestimmten Testobjecten beschickte Glocke wurde dagegen aus der Gasleitung mit Rücksicht darauf ausgeschaltet, dass das in der Trockenvorlage gekühlte Gas beim Passiren dieser Glocke wieder erwärmt, also zum Ozonisiren weniger geeignet werden musste. Da nachgewiesenermassen das reine Sauerstoffgas auf die Entwicklungsfähigkeit der Bacterien keinen Einfluss ausübt, durfte im Weiteren davon abgesehen werden, die Controltestobjecte während des Versuchs im Sauerstoffstrom zu halten.

Bei einer Anordnung, welche im Uebrigen mit derjenigen des vorigen Versuches übereinstimmte, wurde nun der Inductor in Thätigkeit gesetzt, so dass während 7 Stunden etwa 8 Liter Sauerstoff ozonisirt und durch die Glocken geführt wurden. Noch gegen Ablauf dieser Versuchszeit war der Ozongehalt des aus der zweiten Glocke abgeleiteten Gases auffallend gering, 1.13 mgrm im Liter. Ich suchte die Ursache hierfür zunächst in Störungen, welche sich in der Batterie und am Inductor geltend gemacht haben konnten, und leitete daher am folgenden Tage nach Beseitigung der vermeintlichen Mängel noch einmal während 6 Stunden 7 Liter des ozonisirten Gases durch die Versuchsglocken. Das aus den letzteren abgeleitete Gas enthielt jedoch auch jetzt in dem letzten der 7 Liter nur 0.1 mgrm Ozon (= 0.051 Vol.-Procent). Damit war mir die Vermuthung nahe gelegt, dass das Ozon zu einem erheblichen Theile in der zweiten Glocke durch Berührung mit den feucht gehaltenen Materialien zerstört wurde.

Ich fand dieselbe bestätigt, als ich jetzt nach Ausschaltung der beiden Glocken die Jodkaliumvorlage unmittelbar dem Ozoneerzeuger anfügte. Hier ergab sich ein Ozongehalt von 3.66 mgrm im Liter = 0.17 Vol.-Procent. In den ersten sechs aus der zweiten Glocke abgeleiteten Litern waren aber insgesamt nur 4.72 mgrm Ozon gefunden worden, während annähernd $6 \times 3.66 = 21.96 \text{ mgrm}$ Ozon beiden Glocken zugeführt sein mussten; folglich hätten in dem von diesen umschlossenen (5.6 Liter fassenden) Raume noch 17.24 mgrm , also im Liter 3.07 mgrm Ozon vorhanden sein müssen. Es waren demnach fast zwei Drittel der Ozonmenge auf dem Wege durch die beiden Glocken zu Verlust gegangen. Dass dies hauptsächlich in der zweiten Glocke geschehen und durch die Gegenwart von Feuchtigkeit veranlasst war, ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit aus dem Vergleich mit der im vorigen Versuch erhaltenen Ozonmenge (4.1 mgrm im Liter des aus der trocken gehaltenen Glocke abgeleiteten Gases). Leider ist dort die entsprechende Gegenprobe nicht gemacht worden.

Die luftdicht abgeschlossenen Glocken blieben wieder bis zum folgenden Tage stehen. Von den als Testobjecte benutzten Bacterienformen waren mehrere — wohl in Folge der Verzögerung — in ihrer Entwicklungsfähigkeit geschädigt, wie sich aus der Controlprüfung ergab. Verwerthbar sind jedoch die folgenden Ergebnisse.

Nummer	Versuchsobjecte	Resultate der Impfungen und Culturen		
		Controle	Ozonversuch:	
			trocken	feucht
1	Milzbrandsporenhaltiger Staub.	Auf Agarplatte zahlreiche Colon.	Ebenso zahlreiches Wachsthum.	—
2	Milzbrandsporen an Seidenfäden.	Im Agarröhrchen üppiges Wachsth.	Desgl. üppiges Wachsthum.	Desgl. üppiges Wachsthum.
3	Frischer Milzsaft einer an Milzbrand verendeten Maus an Seidenfäden.	Kein Wachsthum.	Spärliches Wachsth.	Kein Wachsthum.
4	Staph. pyogen. aur. an Seidenfäden.	„	Kein Wachsthum.	Spärliches Wachsth.
5	Gartenerde I (möglichst dünne Schicht).	Vgl. Versuch 4.	Geimpfte Maus stirbt nach 5 Tagen an Tetanus.	Geimpfte Maus stirbt nach 3 Tagen an Tetanus.
6	Gartenerde II (möglichst dünne Schicht).		Desgl.	Geimpfte Maus stirbt nach 3 Tagen an Milzbrand unter gleichzeitigen tetanischen Erscheingn.

Von einer Einwirkung des Ozons ist auch hier in keinem Falle etwa zu erkennen. Also auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit liess eine Atmosphäre mit dem anfänglichen Ozongehalt von 3 mgm. im Liter = 0.14 Vol.-Procent die Bacterien augenscheinlich gänzlich unbehelligt.

Versuch 6.

Um grössere Ozonmengen noch einmal in derselben Weise prüfen zu können, wie im vorigen Versuch, war ich vor Allem bestrebt, den begünstigenden Einfluss der Kälte auf die Ozonlieferung wirksamer zu gestalten, als dies bei Anwendung des bisher benutzten Ozonerzeugers möglich war. Ein durch die Güte des Herrn Professor Victor Meyer mir von chemischen Universitätslaboratorium bereitwilligst zur Verfügung gestellter Apparat war für diesen Zweck günstiger construirt. Derselbe war von ungefähr gleicher Grösse und bestand wie jener aus den Siemens'schen in einander geschobenen Glasröhren mit Metallbelag, nur waren dieselben senkrecht in einem mit Fuss versehenen Glaseylinder angebracht; die

dadurch ermöglicht, dass die zur Ableitung des ozonisirten Gases bestimmte verjüngte Glasröhre — ähnlich wie das Ausflussrohr einer Gay-Lussac'schen Bürette — umgebogen war und neben den Ozonröhren her nach oben lief. So konnte ich den Ozonapparat selbst in eine Gasgemischung einstellen und besser als bisher verhindern, dass dem in den Trockenröhren stark gekühlten Sauerstoff wieder Wärme zugeführt wurde. Behufs sorgfältigeren Trocknens wurde das Gas zunächst durch zwei hohe, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und darauf noch durch zwei mit Chlorcalciumstückchen gefüllte U-förmige Röhren geleitet. In letzteren war es wie in dem Ozonapparat von der Gasgemischung (Eis-Chlorcalcium) umgeben, deren Temperatur sich zwischen -15° und -23° C. hielt. Ferner wurde die aus vier Elementen bestehende Bunsen-Batterie noch durch fünf grosse Daniell'sche Elemente verstärkt, und endlich die grossen Versuchsglocken durch kleinere von nur 700^{ccm} Rauminhalt ersetzt. Im Uebrigen blieb die Anordnung dieselbe wie im vorigen Versuch.

Nachdem der elektrische Apparat in Thätigkeit gesetzt war, wurde ein möglichst gleichmässig langsamer Sauerstoffstrom während $5\frac{1}{2}$ Stunden durch das Gasleitungssystem geführt, so dass in dieser Zeit drei Liter Wasser aus der Aspiratorflasche austraten. Das letzte Liter des aus der zweiten Versuchsglocke abgeleiteten Gases enthielt zufolge der Messung 5.83^{mgram} Jods in der Jodkaliumvorlage abgeschiedenen Jods 5.83^{mgram} Ozon = 0.27 Vol.-Procent. In dem gleich darauf aus dem Ozoneerzeuger unmittelbar in die Jodkaliumlösung übergeleiteten Gase wurde jetzt ein Ozongehalt von 13.53^{mgram} im Liter = 0.63 Vol.-Procent nachgewiesen. Da auch diesmal mit den ersten beiden Litern nur wenig Ozon aus den Glocken abgeleitet war, so ergibt sich wiederum, wie im vorigen Versuch, ein mehr als die Hälfte der ursprünglichen Menge betragender Verlust an Ozon.

Die aus dem Gasstrom ausgeschalteten Versuchsglocken blieben bis zum folgenden Tage abgeschlossen stehen. Dann wurden ihnen die Testobjecte entnommen und zugleich mit den in anderen Behältern trocken und feucht aufbewahrten Controlobjecten von derselben Herkunft zu Impfungen oder Culturen (Röhrchen mit schräg erstarrtem Agar bei Zimmertemperatur) verwandt, deren Ergebnisse nachstehende Tafel (S. 36) enthält.

Das hier zur Verwendung gekommene Gas mit dem Ozongehalt von anfänglich 13.53^{mgram} (und nach der Einwirkung auf die unter den Glocken neben den Mikroben ihm ausgesetzten organischen Stoffe noch von 5.83^{mgram} im Liter) stellt nach den

Nummer	Versuchsobjecte	Resultate von Impfungen und Culturen		
		Controle (trocken u. feucht)	trocken	feucht
1	Milzbrandsporen an Seidenfäden.	Nach 3 Tagen üppig. Wachsthum.	Nach 4 Tagen spärliches Wachsth.	Kein Wachsthum
2	Staph. pyogen. alb. an Seidenfäden.	Nach 4 Tagen reichl. Wachsthum.	Kein Wachsthum.	„
3	Gartenerde I.	Vergl. Versuch 4.	Geimpfte Maus bleibt am Leben.	Geimpfte Maus stirbt nach 2 Tage an malign. Oeden
4	Gartenerde II.	„	2 geimpfte Mäuse bleiben am Leben.	Geimpfte Maus stirbt nach 6 Tage an Tetanus.

obigen Ergebnissen offenbar denjenigen Concentrationsgrad des Ozons dar, bei welchem eine bacterientödtende Wirkung des letzteren eben sich zu zeigen beginnt, ohne jedoch schon sicher in jedem Falle einzutreten. Die Culturversuche mit Milzbrandsporen und weissen Eiterkokken (welche in allen Theilen doppelt ausgeführt wurden) ergaben deren völlige Abtödtung bei Gegenwart von Feuchtigkeit, während im trockenen Zustande zwar die Eiterkokken vernichtet waren, die Milzbrandsporen aber nur einen beschränkten Einbuß an ihrer Entwicklungsfähigkeit erfahren hatten, da ein makroskopisch erkennbares Wachsthum nur ein wenig später und nicht so reichlich auftrat wie im Controlversuch. Vielleicht waren hier lediglich die oberflächlich den Seidenfäden anhaftenden Sporen getödtet worden und die in den tieferen Schichten geschützter liegenden entwicklungsfähig geblieben.

Die mit der Gartenerde erhaltenen Resultate könnten auffällig erscheinen, da mit der feucht gehaltenen Probe die Infection gelang, mit der trockenen dagegen nicht. Dass die Erfolglosigkeit der Impfungen mit der trockenen Erdprobe nicht auf die Einwirkung des Ozons, sondern auf ein zufälliges Fehlen der Keime in den betreffenden drei Fällen zurückzuführen sei, ist gegenüber dem Resultat sämtlicher früheren Impfungen mit Gartenerde nicht eben wahrscheinlich, wenn auch nicht unmöglich (von zehn im Ganzen ausgeführten Impfungen schlug nur eine mit Gartenerde I fehl), und das zu allen Versuchen benutzte Erdmaterial war durch Schütteln und Umrühren zu einem möglichst gleichartigen gemacht worden. Hinsichtlich der feucht gehaltenen Erdproben aber ist zu bemerken, dass dieselben auf den Glasplatten einen kaum mehr als papierdünnen, jedoch ziemlich dichten lehmartigen Ueberzug gebildet hatten. Dieser Zustand des Testobjectes ist möglicher Weise daran schuld gewesen, dass die Desinfectionswirkung hier, im Gegensatz zu den trockenen ge-

erhaltenen Erdproben, ausgeblieben ist. Vielleicht hat das Ozon eben nur eine dichte, lehmige Auflagerung, in der die Bakterien eingebettet waren, nicht hinreichend zu durchdringen vermocht. Seit den Untersuchungen von R. Koch und G. Wolffhügel über den Desinfectionswerth der schwefligen Säure weiss man, wie wenig leicht gasförmige Desinfectionsmittel die Gegenstände durchdringen.¹

V. Praktische Verwendbarkeit des gasförmigen Ozons.

Ist nun einerseits durch den letzten Versuch dargethan, dass Ozon-
 gas allerdings bacterienfeindliche Wirkungen äussern kann, so erscheint
 andererseits die Frage der praktischen Verwendbarkeit desselben
 als Desinficiens nunmehr in einem Lichte, welches ihre bündige Be-
 antwortung, und zwar in entschieden verneinendem Sinne, ermöglicht.
 Schon dass eine erkennbare — aber immer noch unsichere — desinfici-
 rende Wirkung des Ozons erst bei einem so starken Concentrationsgrade
 eintrat, wie er nur mit aussergewöhnlichen Hilfsmitteln erzielt werden
 konnte, dürfte seine Unbrauchbarkeit zur Genüge beweisen. Denn selbst
 wenn es möglich wäre, die erforderlichen ungeheuren Mengen des Gases
 zu Desinfectionszwecken in der Praxis zu beschaffen, so könnte man das-
 selbe doch seiner heftigen zerstörenden Wirkungen wegen sicher nicht
 mehr verwenden.

Auch die therapeutische Ausnutzung seiner antibacteriellen
 Eigenschaften wäre schon aus diesem Grunde unmöglich. Ferner ist her-
 vorzuheben, dass auch die hohe Zersetzlichkeit des Ozons, welche in den
 letzten beiden Versuchen bei Gegenwart feuchter oxydirender Körper
 selbst bei fortdauernder Entwicklung desselben sofort eine Verringerung
 seiner Menge bis unter die Hälfte des ursprünglichen Ozongehaltes be-
 dingte, die gleichmässige Anfüllung eines grösseren Raumes, z. B. eines
 Wohnzimmers, mit einer Luft von hinreichendem Ozongehalt zur völligen
 Unmöglichkeit machen muss. Endlich kommt noch in Betracht, dass
 aus dem letzten Versuch im günstigsten Falle nur die Vernichtung der
 ganz oberflächlich den Gegenständen anhaftenden und — wenn man will
 — auch der frei in der Luft schwebenden Bakterien gefolgert werden
 kann, während dieselben im Uebrigen sowohl in den trockenen Seidenfäden
 wie in der dünnen feuchten Erdschicht entwicklungsfähig, bezw. infections-
 fähig geblieben waren. Dass eine derartige, auf die Luft und die zu-
 gänglichsten Oberflächen sich beschränkende Desinfection, wenn wirklich
 erreichbar, doch ohne jeden praktischen Werth ist, liegt wiederum auf
 der Hand.

¹ Vgl. *Mittheilungen a. d. Kaiserl. Gesundheitsaml.* Berlin 1881. S. 234 u. 188.

Somit dürfte fernerhin über alle Bemühungen, welche dahin gehen, die schädigende Wirkung des gasförmigen Ozons auf pathogene Bacterien für die Therapie oder für prophylaktische Desinfection zu verwerthen, ohne Weiteres der Stab zu brechen sein.

VI. Untersuchungen über Lender'sches Ozonwasser.

a) Chemische Prüfung.

Das Ozonwasser, welches in zwei verschiedenen Concentrationen (7.5^{dgrm} im Liter und 2.5^{dgrm} im Liter nach Angabe des Verkäufers) frisch aus der Fabrik bezogen war und seit seiner Ankunft in der un-eröffneten Kiste und bei vollkommen unversehrter Verpackung der Flaschen im Keller gestanden hatte, wurde zunächst einer qualitativen Analyse unterworfen. Beim Entfernen des Glasstöpsels fiel sofort der intensive Geruch der — übrigens wasserklaren — Flüssigkeit auf, welcher freilich mehr an Chlor als an Ozon erinnerte. Die Reaction war neutral, Lackmuspapierstreifen wurden allmählich entfärbt.

Die gewöhnlichen Reactionen auf Ozon, welche jedoch dieses nicht ausschliesslich anzeigen, konnten mit dem „Ozonwasser“ leicht hervorgerufen werden. So wurde das Schönbein'sche Jodkaliumstärkepapiert intensiv gebläut, auch Guajactinctur blau gefärbt, eine stark verdünnte Indigolösung merklich entfärbt, Mangansulfatpapier gebräunt. In Wurster's „Tetrapapier“ erzeugte ein Tröpfchen des „Ozonwassers“ einen deutlichen blauvioletten Fleck. Endlich wurde durch das als Reagens auf salpetrige Säure herangezogene Metaphenylendiamin in der stärkeren Sorte „Ozonwasser“ eine intensive, in der weniger concentrirten eine schwache rosaroth Färbung hervorgerufen, wie sie aber in ganz ähnlicher Weise auch mit Chlorwasser und einer Lösung unterchloriger Säure erzielt wurde.

Zum sicheren Nachweis des Ozons diene sodann einmal das Reagenspapier nach Houzeau, ein Papierstreifen, der mit Jodkalium enthaltender neutraler Lackmuslösung getränkt war, und ausserdem die Probe mit reinem Silberblech. Die deutliche Blaufärbung, welche durch das Ozonwasser in dem Houzeau'schen Papier erzeugt wurde,¹ und das Auftreten eines schwarzbraunen Ueberzuges von Silbersuperoxyd auf dem mit Ozonwasser in Berührung gebrachten Silberblech dürften beweisen, dass überhaupt Ozon vorhanden war.

Zur Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd diene neben dem Verhalten gegenüber Manganverbindungen — Mangansulfat (s. oben) wurde in

¹ Vgl. Engler, *Historisch-kritische Studien*. S. 40.

Mangansuperoxyd übergeführt, Kaliumhypermanganat nicht reducirt — besonders folgende Reaction. Einige Cubikcentimeter „Ozonwasser“ wurden in einem Reagensglase mit einem Tropfen verdünnter Kaliumbichromatlösung und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit etwas Aether geschüttelt. Eine Blaufärbung des Aethers — wie sie bei Gegenwart von H_2O_2 eintreten müsste — war nicht zu erkennen.

Das Vorhandensein salpetriger Säure konnte durch die Reaction mit Metaphenylendiamin (vgl. oben) nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Bezüglich der Frage nach der Gegenwart von Chlor und unterchlorige Säure, welche durch den offenbar chlorähnlichen Geruch besonders nahe gelegt war, konnte jedoch eine sichere Entscheidung nicht getroffen werden. Zunächst ergab die bekannte Silbernitratprobe eine deutliche weisse Trübung, welche auf Ammoniakzusatz verschwand und durch Salpetersäure wieder hergestellt wurde. Da nach Lender, welcher sich hierbei auf Untersuchungen von Carius¹ beruft, dieser weisse Niederschlag lediglich auf der Gegenwart von Kalium- und Natriumchlorid beruhen soll, welches aus dem atmosphärischen Staube stamme und zufällige Verunreinigungen darstelle, so wurde nun eine Probe des Ozonwassers durch längeres Kochen von allen Gasen befreit und wieder mit Silbernitratlösung versetzt. Es trat wiederum eine deutliche weisse Trübung ein. Hiernach wäre der Gehalt des Ozonwassers an nicht flüchtigen Chlorverbindungen zuzugeben, während freies Chlor und unterchlorige Säure immerhin ebenfalls vorhanden sein könnten. Gegen das Vorhandensein erheblicher Mengen der Säure würde die neutrale Reaction des Ozonwassers sprechen, deren Deutlichkeit freilich durch die allmählich eintretende Entfärbung des Lackmuspapieres beeinträchtigt wurde. Das bei meinen Gasversuchen zum Vergleiche wiederholt hergestellte Ozonwasser, das durch längeres Einleiten von ozonhaltigem Sauerstoff in destillirtes Wasser zubereitet wurde, blieb auf Zusatz von Silbernitratlösung vollkommen klar.

Zur quantitativen Prüfung versetzte ich endlich ein abgemessenes Volum von jeder Sorte des Ozonwassers mit Jodkaliumlösung und titrirte nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure das ausgeschiedene Jod in der früher beschriebenen Weise mit $\frac{1}{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung. Leider berechtigt der qualitative Befund uns nicht zu der Annahme, dass hier die Jodausscheidung lediglich durch Ozon bewirkt sei. Würde aber thatsächlich nur Ozon — und nicht vielleicht auch Chlor oder unter-

¹ *Deutsche Klinik*. 1873.

chlorige Säure — die Reaction bedingt haben, so ergäbe sich aus der maassanalytischen Bestimmung, dass die stärkere Lösung (von 7.5 dgrm O_3 im Liter nach Angabe des Fabrikanten) 2.013 dgrm Ozon im Liter oder $9.38 \text{ Vol.-Procent}$ und die schwächere (von 2.5 dgrm im Liter nach Angabe) 0.5517 dgrm O_3 im Liter oder $2.57 \text{ Vol.-Procent}$ enthielt.

Beide Sorten „Ozonwasser“ würden hiernach also nur etwa den vierten Theil der angegebenen Menge Ozon enthalten haben — immerhin aber noch recht concentrirte Lösungen des Gases darstellen.

Die von mir ausgeführte Prüfung des Lender'schen Ozonwassers hat nicht zu einem Resultat geführt, durch welches die Zweifel an der chemischen Zusammensetzung dieses Präparates als beseitigt anzusehen wären. Im gegebenen Falle, wo das Ozonwasser direct aus der Fabrik mit dem ausdrücklichen Bemerkten, dass es zu Versuchen dienen sollte, bezogen war, wird man uns ein „Ozonwasser“ ohne Ozon kaum geliefert haben. Ich bezweifle auch nicht das Vorhandensein des Ozons, muss aber vermuthen, dass neben diesem noch andere Körper, wie Chlor und unterchlorige Säure, welche zum grossen Theil die gleichen Reactionen — namentlich die bei der quantitativen Prüfung in Betracht kommenden — geben, im „Ozonwasser“ zugegen sind. Wie dieselben hineinkommen, entzieht sich für mich vorerst der Erörterung; ihre Beimengung kann eine vorsätzliche oder auch eine unabsichtliche sein. Aehnlich liegt es mit den nicht flüchtigen Chlorverbindungen im Ozonwasser, denn auch diese können durch ungenügende Reinigung der Materialien u. dergl. — oder aber auch durch absichtliche Zusätze bewirkt sein, welche zum Zweck der Verschleierung des Gehaltes an Chlor und unterchloriger Säure dienen sollen. (Vgl. S. 12 u. 13.)

b) Bacteriologische Versuche.

Trotz des unsicheren Ergebnisses meiner auf die Klarstellung der chemischen Beschaffenheit des Ozonwassers gerichteten Ermittlungen war ich noch bemüht, auch das Verhalten des „Ozonwassers“ gegenüber pathogenen Bacterien, über welches experimentelle Erfahrungen meines Wissens bisher nicht vorliegen, durch einige Versuche zu prüfen. Letztere mögen daher ebenfalls hier aufgeführt werden, obwohl ihre Bedeutung für die Beurtheilung des desinfectorischen Werthes wässeriger Ozonlösungen wegen der zweifelhaften Zusammensetzung der Lender'schen Präparate zunächst natürlich fraglich bleiben muss.

Ausser den unverdünnten „concentrirten“ Lösungen kam von jeder Sorte zunächst eine Verdünnung zur Anwendung, welche nach den Lender'schen Angaben als „starkes Injections- und Gurgelwasser“ (1.0 dgrm

n Liter) gebraucht werden soll. Ich arbeitete daher Anfangs mit vier Lösungen, welche ich der Kürze halber wie folgt bezeichne:

Ia = „Ozonwasser 7.5^{dgrm} im Liter“ nach Lender,

Ib = 30^{cem} von Ia : 225^{cem} aq. dest.,

IIa = „Ozonwasser 2.5^{dgrm} im Liter“ nach Lender,

IIb = 90^{cem} von IIa : 225^{cem} aq. dest.

Hierzu kamen später noch zwei weitere Verdünnungen, welche nach Lender als „einfaches Injections- und Gurgelwasser“ zu bezeichnen wären:

Ic = 15^{cem} von Ia : 225^{cem} aq. dest.,

Ile = 30^{cem} von IIa : 225^{cem} aq. dest.

Versuch 1.

Für den Versuch wurden von mehreren Bacterienarten in je vier, ^{cem} Nährbouillon enthaltenden Röhren Reinculturen angelegt und 4 Stunden bei 36° C. gehalten. Dann wurde jedem derselben zunächst eine Platindrahtöse entnommen und in ein anderes Röhren mit verflüssigtem (und schräg erstarrendem) Agar übergeimpft. Nun erfolgte der Zusatz von je 1^{cem} einer der obigen Lösungen zu den Bouillonculturen, worauf dann zu verschiedenen Zeiten sämtlichen Bouillonröhren je zwei Platindrahtösen entnommen und wie vorhin in verflüssigten Agar übertragen wurden.

In folgender Uebersicht, welche über die Ergebnisse der Culturversuche Auskunft giebt, ist jedes der Röhren mit der Bezeichnung derjenigen „Ozonlösung“ versehen, welche der betreffenden Bouilloncultur, aus der es geimpft war, (vorher oder nachher) zugesetzt wurde.

Abkürzungen.

Das Zeichen + bedeutet regelrechtes Wachsthum,

„ „ +* „ verzögertes Wachsthum,

„ „ — „ kein Wachsthum.

A. Vor Zusatz von „Ozonwasser“.

Eine Platinöse; Agarröhren bei Zimmertemperatur.

	Ia	Ib	IIa	IIb
1. Bacillus anthracis	+	+	+	+
2. Bacillus typhi abdominalis . .	+	+	+	+
3. Bacillus pneumoniae Friedlaend. .	+	+	+	+
4. Staphylococcus pyogenes aureus .	+	+	+	+

B. Nach Zusatz von „Ozonwasser“.

Zwei Platinösen; Agarröhrchen bei Zimmertemperatur.

1. Nach 15 Minuten.

	Ia	Ib	IIa	IIb
1. Bacillus anthracis	—	—	—	—
2. Bacillus typhi abdominalis . .	—	+	—	+
3. Bacillus pneumoniae Friedlaend.	—	+	+	+
4. Staphylococcus pyogenes aureus.	+	+	+	+

2. Nach 3 Stunden.

	Ia	Ib	IIa	IIb
1. Bacillus anthracis	—	—	—	—
2. Bacillus typhi abdominalis . .	—	—	—	—
3. Bacillus pneumoniae Friedlaend. .	—	+	+	+
4. Staphylococcus pyogenes aureus.	—	+	+	+

3. Nach 24 Stunden.

	Ia	Ib	IIa	IIb
1. Bacillus anthracis	—	—	—	—
2. Bacillus typhi abdominalis . .	—	—	—	—
3. Bacillus pneumoniae Friedlaend. .	—	+	+	+
4. Staphylococcus pyogenes aureus.	—	—	—	—

Zugleich mit den Bouillonculturen hatte ich in einigen Röhrchen auch die früher benutzte Gartenerde der Einwirkung des „Ozonwassers“ unterstellt, indem ich zu etwa 1^{grm} derselben immer 1^{cem} Ozonwasser hinzuthat und dieses Gemisch 24 Stunden lang stehen liess. Die Resultat der nunmehr mit den Erdproben an Mäusen vorgenommenen Impfungen waren folgende.

	Ia	Ib	IIa	IIb
Gartenerde I	Tod nach 3 Tag. an malignem Oedem.	Tod nach 4 Tag. an Tetanus.	Tod nach 3 Tag. an malignem Oedem.	Tod nach 4 Tag. an Tetanus.
Gartenerde II	Bleibt am Leben.	Bleibt am Leben.	Tod nach 4 Tag. an Tetanus.	Tod nach 4 Tag. an malignem Oedem.

Theile der so behandelten Erdproben wurden ferner vergleichsweise in Agarröhrchen übertragen und ergaben durch massenhaftes Entstehen der verschiedenartigsten Colonieen in jedem einzelnen Falle auch das reichliche Vorhandensein saprophytischer Keime.

Die Gartenerde war also nicht desinficirt, während im Uebrigen nicht erhebliche Wirkungen des „Ozonwassers“ zur Beobachtung kamen. Möglicher Weise war die geringe Menge des wirksamen Agens im „Ozonwasser“ durch Sättigung chemischer Affinitäten zu den verhältnissmässig reichlich vorhandenen leicht zersetzlichen Bestandtheilen der Gartenerde in Anspruch genommen. Diese Möglichkeit würde übrigens z. B. für Chlor ganz ähnlicher Weise in Betracht kommen, wie für Ozon.

Versuch 2.

Die schnelle Vernichtung der Milzbrandkeime im vorigen Versuch ergab die Vermuthung nahe, dass es sich dort nicht um völlig ausgebildete Sporen handelte. Es erschien daher angezeigt, den Versuch mit einem Object von bekannter Widerstandsfähigkeit zu wiederholen. Als solches benutzte ich an Seidenfäden angetrocknete Milzbrandsporen, von welchen durch Versuche nachgewiesen war, dass sie eine dreistündige Einwirkung heftiger Hitze von 100° C., ein drei Minuten langes Verweilen im kochenden Wasserdampf und einen viertägigen Aufenthalt in fünfprocentiger Carbolsäurelösung vertragen. Nachdem dieselben verschieden lange in den Lender'schen Lösungen gelegen hatten, wurden sie herausgenommen und in Agar eingebettet. Ihr Wachsthum veranschaulicht folgende Tabelle.

Zeit des Verweilens im „Ozonwasser“	Ia	Ib	Ic	IIa	IIb	IIc
5 Minuten . . .	+	+	+	+	+	+
20 „ . . .	+	+	+	+	+	+
1 Stunde . . .	+	+	+	+	+	+
24 Stunden . . .	—	—	—	—	—	—

Nach diesen Ergebnissen war der Zeitpunkt des Eintritts der Wirkungen hier nicht genau getroffen, da nach einer Stunde noch alle Sporen entwicklungsfähig, nach 24 Stunden aber bereits alle getödtet waren. Immerhin ist ersichtlich, dass die Lender'schen Lösungen unter Umständen desinficirende Wirkungen auszuüben vermögen; bei bleibt es freilich eine offene Frage, inwieweit diese Leistung auf Rechnung des Ozons zu setzen ist oder durch antiseptisch-chlorirte Säure u. dgl. bewirkt war.

Aeusserer Umstände nöthigen mich, die Untersuchungen über diesen Gegenstand abubrechen, und so muss ich mich mit der hier dargestellten Vorprüfung desselben begnügen. Gleichwohl dürfte letztere die Aufforderung enthalten, vor Allem die chemische Natur des „Ozonwassers“ endlich einmal über allen Zweifel zu erheben. Nur die Gewissheit, dass

das Lender'sche „Ozonwasser“ als wirksames Agens einzig Ozon, diese aber gleichmässig in beachtenswerther Menge enthalte, kann zu eingehen deren bacteriologischen Versuchen Veranlassung geben. Diese würde dann zu entscheiden haben, ob das im gasförmigen Zustande als Desinficiens nicht verwerthbare Ozon als solches wirksam und brauchbar ist in Form wässeriger Lösungen.

Bezüglich des „Antibakterikon“, des als ölige Ozonlösung empfohlenen Präparates des Dr. O. Ringk (s. S. 13), dessen Brochüre mir beim Abschluss dieser Arbeit zugeht, steht mir ein bestimmtes Urtheil nicht zu. Der Eindruck, den ich beim Durchlesen der Abhandlung gewonnen lässt mir jedoch diese nach Form und Inhalt wenig dazu geeignet erscheinen, um zu Gunsten des Antibakterikons den Zweifeln, welche im Allgemeinen hinsichtlich der Ozonpräparate — und zwar gewiss nicht ohne Grund — bestehen, von vornherein den Boden zu entziehen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Wolffhügel für die Anregung und vielfache Unterstützung bei Aufnahme und Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.